

---

# Masterarbeit

---

Herr  
**David Haldan**

**Untersuchung und Erzeugung  
ultranano- und nanokristalliner  
Diamantschichten mittels Laser-  
Puls-Abscheidung in Wasserstoff-  
und Sauerstoffatmosphäre**

Mittweida, 2014



## **Masterarbeit**

---

# **Untersuchung und Erzeugung ultranano- und nanokristalliner Diamantschichten mittels Laser- Puls-Abscheidung in Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre**

Autor:  
**Herr**

**David Haldan**

Studiengang:  
**Physikalische Technik**

Seminargruppe:  
**Pt12w1-M**

Erstprüfer:  
**Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel**

Zweitprüfer:  
**Dipl. Ing. Hagen Grüttner M. Sc.**

Einreichung:  
**Mittweida, 01.10.2014**

Verteidigung/Bewertung:  
**Mittweida, 2014**

Faculty Mathematik, Mathematik/  
Naturwissenschaften/Informatik

## **Master THESIS**

# **Investigation and growth from ultranano and nanocrystalline diamond films by laser pulse- deposition in hydrogen und oxygen atmosphere**

author:

**Mr.**

**David Haldan**

course of studies:

**Physikalische Technik**

seminar group:

**Pt12w1-M**

first examiner:

**Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel**

second examiner:

**Dipl. Ing. Hagen Grüttner M. Sc.**

submission:

**Mittweida, 01.10.2014**

defence/ evaluation:

**Mittweida, 2014**



## **Bibliografische Beschreibung:**

Haldan, David:

Untersuchung und Erzeugung ultranano- und nanokristalliner Diamantschichten mittels Laser- Puls-Abscheidung in Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre – 2014, Mittweida Hochschule Mittweida, Fakultät Mathematik/ Naturwissenschaft/ Informatik, Masterarbeit, 2014

## **Referat:**

Der vorliegende Bericht befasst sich mit der Erzeugung und der Entwicklung von ultranano- bzw. nanokristalliner Diamantschichten mittels Puls-Laser-Abscheidung unter Verwendung der Prozessgase Sauerstoff und Wasserstoff. Der Laserstrahl trifft während des Prozesses auf ein Graphittarget wodurch Kohlenstoffatome ablatiert werden. Ablatierte Ione werden je nach Hybridisierung durch die Prozessgase geätzt oder auf dem Substrat abgeschieden. Die Charakterisierung der erzeugten Schichten erfolgte mittels Oberflächenmorphologie und Raman-Spektren. Damit lassen die abgeschiedenen Kohlenstoffmodifikationen unterscheiden, was zur Eingrenzung des Parameterfensters führt in denen sich ultrananokristalliner Diamantschichten erzeugen lassen. Speziell das Verändern der Kristallitgröße der Diamantpartikel durch die Verwendung eines Filamentes die Benutzung von NCD und MCD Haftschriftenschichten, die Verwendung einer nanokristallinen Diamantsuspension und der Änderung der Teilchendichte soll dadurch beeinflusst werden.

# Danksagung

Zunächst möchte ich mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken die mich während der Masterarbeit unterstütz und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich mich bei meinem Hochschullehrer und Erstgutachter Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel für die Unterstützung und Betreuung in der Zeit meiner Masterarbeit bedanken.

Besonderer Dank gilt dem Herrn Dipl. Ing. Hagen Grüttner M. Sc für die Einarbeitung, der Betreuung und Unterstützung während meiner Masterarbeit sowie für die Untersuchungen der Oberflächenmorphologien der Schichten und Erstellung der REM- Bilder.

Beim Herrn Dr. Steffen Schulze und Herrn Dipl. Ing. Sören Selve bedanke ich mich für die Analyse meiner Proben mittels Elektronenmikroskopie.

Ein Großer Dank geht an die Gruppe vom Herrn Prof. Weißmantel, für die freundliche Aufnahme, deren Diskussionen zur Anregungen der Ergebnisse sowie der Unterstützung bei der Durchführung der Versuche sowie der freundlichen Aufnahme im LAZ.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Frau Maya Ukil, die sich die Zeit genommen hat meine Arbeit auf Orthografie und Grammatik zu überprüfen.

Der letzte Dank geht an meine Familie, für die finanzielle und moralische Unterstützung während meiner Studienzeit.

## Inhaltsverzeichnis

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1.    | Einleitung .....  | 1  |
| 2.    | Grundlagen .....  | 3  |
| 2.1   | Kohlenstoffmodifikationen .....   | 3  |
| 2.1.1 | Graphit.....  | 3  |
| 2.1.2 | Diamant .....   | 4  |
| 2.1.3 | Fullerene.....  | 6  |
| 2.1.4 | Kohlenstoff Nanotubes.....  | 6  |
| 2.2   | Prinzip der Schichtabscheidung .....  | 7  |
| 2.3   | Abschätzungen .....   | 9  |
| 2.3.1 | Teilchendichte: .....   | 9  |
| 2.3.2 | Wirkungsquerschnitt .....   | 9  |
| 2.3.3 | Mittlere freie Weglänge .....   | 11 |
| 2.3.4 | Teilchenenergie .....   | 11 |
| 3.    | Charakterisierungsverfahren .....   | 13 |
| 3.1   | Raman-Spektroskopie .....   | 13 |
| 3.2   | Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM).....  | 16 |
| 3.3   | Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) .....                                       | 17 |
| 4.    | Stand der Technik.....  | 20 |
| 4.1   | Erzeugung von n-D Schichten mittels CVD-Verfahren.....                                      | 20 |
| 4.2   | Erzeugen von n-D Schichten mittels PLD in Sauerstoffatmosphäre .....                        | 22 |
| 4.3   | Erzeugen von n-D Schichten mittels PLD in Wasserstoffatmosphäre.....                        | 26 |
| 5.    | Ergebnisse .....  | 30 |
| 5.1   | EELS .....  | 30 |
| 5.2   | Veränderung der Teilchendichte .....  | 31 |
| 5.2.1 | Änderung der Repetitionsrate.....   | 32 |
| 5.2.2 | Verändern der Fokusfläche .....   | 33 |
| 5.2.3 | Änderung des Target-Substrat-Abstandes.....   | 35 |
| 5.2.4 | Härte und E-Modul Messungen .....   | 39 |
| 5.2.5 | Bestimmung der Haftfestigkeit mittels Ritztest .....  | 42 |
| 5.3   | Verwendung von NCD- und MCD-Schichten als Subschichten .....                                | 44 |
| 5.4   | Bekeimung der Substrate und Subschichten mittels nanokristalliner<br>Diamantsuspension..... | 48 |

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 5.5 | Einsatz eines Filaments .....  | 52 |
| 5.6 | Betrachtung des $H_2/C$ Verhältnis – Die Methoden PLD und CVD im Vergleich ... | 54 |
| 6.  | Zusammenfassung .....  | 56 |

## Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abb. 1 Kristallstruktur des Graphits [3].....   | 4  |
| Abb. 2 Gitterstruktur von Diamant [5].....  | 5  |
| Abb. 3 Struktur des C <sub>60</sub> Fullerenes [17].....  | 6  |
| Abb. 4 Prinzip der n-D Schichtabscheidung mit Wasserstoff.....  | 8  |
| Abb. 5 Modell für die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts .....   | 10 |
| Abb. 15 Raman-Spektren von nanokristalline Diamantschichten in Abhängigkeit der<br>Kristallitgröße [54] .....   | 15 |
| Abb. 16 Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [25] .....  | 16 |
| Abb. 17 Spektrum einer ultrakristallinen Diamantprobe (~ 3nm Diamantpartikel, siehe links)<br>in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer [30] .....  | 18 |
| Abb. 18 EELS Spektrum von Diamant und Graphit aus der Literatur .....   | 19 |
| Abb. 6 Prinzip des CVD-Hot-Filament Verfahrens [38] .....   | 21 |
| Abb. 7 Beugungsbild der erzeugten Schicht bei einem Sauerstoffdruck von 0,03 mbar.....  | 23 |
| Abb. 8 HRTEM-Aufnahme an unterschiedlichen Stellen der ersten Probe.....  | 24 |
| Abb. 9 Beugungsbild der erzeugten Schicht bei einem Sauerstoffdruck von $7 \times 10^{-3}$ mbar. ..   | 24 |
| Abb. 10 HRTEM-Aufnahme an unterschiedlichen Stellen der zweiten Probe.....  | 25 |
| Abb. 11 Entwicklung der Raman-Spektren in Abhängigkeit des Wasserstoffdrucks.....   | 27 |
| Abb. 12 Entwicklung der Raman-Spektren in Abhängigkeit der Substrattemperatur .....   | 28 |
| Abb. 13 Oberflächenmorphologie der erzeugten Schichten bei einem Wasserstoffdruck von<br>0,15 mbar und einer Substrattemperatur von 500 °C .....  | 29 |
| Abb. 14 Oberflächenmorphologie der erzeugten Schichten bei einem Sauerstoffdruck von<br>$7 \times 10^{-3}$ mbar (links) und $3 \times 10^{-2}$ mbar (rechts) sowie einer Substrattemperatur von 500 °C .... | 29 |
| Abb. 19 Low Loss Spektrum der untersuchten Schicht .....  | 31 |
| Abb. 20 C 1s Energieverlustkante .....  | 31 |
| Abb. 21 Raman-Spektren in Abhängigkeit der Repetitionsrate bei einem Wasserstoffdruck<br>von 0,15 mbar und einer Substrattemperatur von 500 °C .....  | 32 |
| Abb. 22 Raman-Spektren in Abhängigkeit der Fokusfläche bei einem Wasserstoffdruck von<br>0,15 mbar und einer Substrattemperatur von 500 °C .....  | 34 |
| Abb. 23 Raman-Spektren Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstandes bei einem<br>Wasserstoffdruck von 0,15 mbar, einer Substrattemperatur von 500 °C .....  | 36 |
| Abb. 24 Raman-Spektren Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstandes bei einem<br>Sauerstoffdruck von 0,03 mbar, einer Substrattemperatur von 500 °C .....   | 37 |

|   |    |
|---|----|
| Abb. 25 HRTEM-Aufnahme der Wasserstoffprobe bei einem Abstand von 4 cm.....   | 37 |
| Abb. 26 Entwicklung der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit des Target-Substrat-<br>Abstandes .....  | 39 |
| Abb. 27 Oberflächenmorphologie der erzeugten Schicht bei einem Abstand von 1 cm und<br>einer Laserfluenz von 3,3 J/cm <sup>2</sup> und Fokusfläche von 5 mm <sup>2</sup> .....                                      | 40 |
| Abb. 28 Härte der erzeugten Schichten in Abhängigkeit des Abstandes.....  | 41 |
| Abb. 29 E-Modul der erzeugten Schichten in Abhängigkeit des Abstandes .....   | 42 |
| Abb. 30 Schollenartiges Abplatzen durch Ritztest beispielhaft für alle Schichten.....   | 43 |
| Abb. 31 Haftfestigkeit der Schichten auf WC in Abhängigkeit des Abstandes.....  | 44 |
| Abb. 32 links das Spektrum der MCD-Schicht vom Fraunhofer Institut und rechts das<br>Spektrum der darauf erzeugten Schicht.....   | 45 |
| Abb. 33 links das Spektrum der NCD-Schicht vom Fraunhofer Institut und rechts das<br>Spektrum der darauf erzeugten Schicht.....   | 46 |
| Abb. 34 REM-Bilder der Oberflächenmorphologie der MCD-Subschicht (links) und der<br>darauf erzeugten Schicht (rechts) .....   | 47 |
| Abb. 35 REM-Bilder der Oberflächenmorphologie der NCD-Subschicht (links) und der<br>darauf erzeugten Schicht (rechts) .....   | 47 |
| Abb. 36 Raman-Spektren der erzeugten Schichten (in Wasserstoffatmosphäre) auf<br>unterschiedliche Substrate bzw. Haftschichten präpariert mit nanokristallinen<br>Diamantsuspension (Partikelgröße < 10 nm) .....   | 49 |
| Abb. 37 Raman -Spektrum der erzeugten Schicht (in Sauerstoffatmosphäre) auf WC<br>präpariert mit nanokristallinen Diamantsuspension (Partikelgröße < 10 nm) im Vergleich mit<br>konventioneller Vorbehandlung ..... | 50 |
| Abb. 38 Oberflächenmorphologien der UNCD-Schichten auf unterschiedlichen Subschichten<br>im Vergleich.....  | 51 |
| Abb. 39 Spektrum der erzeugten Schichten unter Einsatzes eines Filamentes .....   | 53 |
| Abb. 40 Raman-Spektren der erzeugten Schicht mit Heizer (500 °C) und der Unterstützung<br>eines Filamentes (200 °C) .....   | 54 |

## Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Tab. 1 Berechnung der Energien der Kohlenstoffione nach jedem Stoß mit einem Wasserstoff- bzw. Sauerstoffmolekül. (siehe vollständige Tabelle für Wasserstoff im Anhang) | 12 |
| Tab. 2 typische Wellenzahlen von Kohlenstoffschichten  | 14 |
| Tab. 3 Prozessparameter zur Erzeugung einer Schicht unter Sauerstoffatmosphäre   | 22 |
| Tab. 4 Gemessene und theoretische (Diamant) Netzebenenabstände im Vergleich  | 22 |
| Tab. 5 Prozessparameter zur Erzeugung einer Schicht unter Wasserstoffatmosphäre  | 26 |
| Tab. 6 Gravimetrische Bestimmung der Wasserstoffproben   | 34 |
| Tab. 7 Gravimetrische Bestimmung der Wasserstoffproben in Abhängigkeit des Abstandes   | 35 |
| Tab. 8 Gravimetrische Bestimmung einer Wasserstoffprobe  | 39 |

## Formelverzeichnis

| Formelzeichen | Einheit  | Bezeichnung                               |
|---------------|----------|---|
| $p$           | Pa       | Druck                                     |
| $k_B$         | J/K      | Boltzmannkonstante                        |
| $n$           | $m^{-3}$ | Teilchendichte                            |
| $T$           | K        | Temperatur                                |
| $r_{O_2,H_2}$ | m        | Radius Sauerstoff-, Wasserstoffmolekül    |
| $r_{O,H}$     | m        | Radius Sauerstoff-, Wasserstoffatom       |
| $d$           | m        | Atomabstand                               |
| $r_C$         | m        | Radius Kohlenstoffatom                    |
| $\sigma$      | $m^2$    | Wirkungsquerschnitt                       |
| $m_{O_2,H_2}$ | kg       | Masse Sauerstoff-, Wasserstoffmolekül     |
| $m_C$         | kg       | Masse Kohlenstoffatom                     |
| $\bar{l}$     | m        | mittlere freie Weglänge                   |
| $E_{kin}$     | J        | kinetische Energie                        |
| $v_C'$        | m/s      | Geschwindigkeit des C-Atoms nach dem Stoß |
| $v_C$         | m/s      | Geschwindigkeit des C-Atoms vor dem Stoß  |



# 1. Einleitung

Diamant gilt aufgrund hervorragender Eigenschaften, welche in den unterschiedlichsten Gebieten zur Anwendung kommen, als Material der Zukunft. Als härtestes Material der Welt wird Diamant vor allem in Form von dünnen Schichten in der Industrie für den Verschleißschutz von Werkzeugen und Bauteilen eingesetzt. Die Vorteile sind unter anderem die höheren Standzeiten, die deutlich verringerten Bearbeitungskräfte, nahezu konstante Schneideigenschaften sowie geringster Abrieb von Werkzeugkanten. Aufgrund des hohen Elastizitätsmoduls und einer hohen mechanischen Bruchspannung, was zu einer hohen Formstabilität bei Mikrobauanteilen führt, sowie der sehr geringen thermischen Ausdehnung, haben Diamantschichten auch in der Mikrotechnologie eine große Bedeutung. Weiterhin ist Diamant das Material mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit, gilt als chemisch inert sowie biokompatibel, dielektrisch aber auch Halbleiter und metallähnlich und optisch transparent von nah-infrarot bis tief-ultraviolett. Dadurch erfolgt eine Anwendung von Diamantschichten nicht nur in der Biotechnologie bzw. der Medizin, sondern auch in der Halbleitertechnik und in der Spektroskopie [1]. Um die hervorragenden Eigenschaften von Diamant nutzen zu können, bedarf es der Erzeugung einer dünnen Schicht in Form von nanokristallinen Diamanten (n-D) auf der Oberfläche eines makroskopischen Körpers. Nanokristalline Diamanten besitzen die gleiche atomare Struktur (hexagonal oder kubisch) wie makroskopische Diamanten. Durch geeignete Abscheidungsverfahren lassen sich die Eigenschaften des Diamanten, wie beispielsweise die extreme Härte, der niedrige Reibungskoeffizient sowie höchste Wärmeleitfähigkeit auf die Oberfläche des Körpers übertragen.

Die konventionelle Herstellung solcher nanokristallinen Diamantschichten erfolgt konventionell mittels CVD-Verfahren. Charakteristisch für diese Diamantschichten ist die Kristallgröße der Diamanten, die im Bereich von wenigen nm bis einige hundert nm liegt. Der Nachteil des Verfahrens ist die aufwendige Vorbehandlung der Substrate sowie die hohen Substrat- Temperaturen von über 900 °C, die für eine gute Haftfestigkeit der Schicht benötigt werden.

Das Ziel der Masterarbeit ist die Untersuchung von dünnen ultrano- bzw. nanokristallinen Diamantschichten mittels Laserpulsabscheidung in Sauerstoff- und in Wasserstoffatmosphäre. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass eine aufwendige Vorbehandlung der Substrate nicht

zwingend erforderlich ist und dass eine Substrattemperatur von ca. 550 °C ausreicht, um eine gut haftende n-D Schicht zu erzeugen [2]. Aufgrund der hohen Teilchenenergie nach dem Laserablationsprozess ist es möglich, dass sich mit diesem Verfahren höhere Haftfestigkeiten erzielen lassen. Zu dem sind gegenüber dem CVD-Verfahren größere Aufwachsrate möglich. Diese Schichten besitzen momentan keinerlei Verwendungsmöglichkeit, da sie aufgrund ihrer geringen Kristallitgröße weder die Härte, die Haftfestigkeit noch die Wärmeleitfähigkeit eines „bulk“-Diamanten bzw. einer nanokristallinen CVD-Diamantschicht erreichen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche sollen vor allem die Kristallitgröße der erzeugten Schichten vorteilhaft beeinflussen.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Kohlenstoffmodifikationen

#### 2.1.1 Graphit

Graphit besteht aus übereinander gelagerten ebenen Kohlenstoffmonolagen, die ihrerseits aus miteinander kondensierten Kohlenstoffringen der Kantenlänge  $1,4210 \text{ \AA}$  bestehen. Alle Kohlenstoffstoffringe (C6-Ringe) sind selbst aus 6 Kohlenstoffatomen aufgebaut. Jede Schicht repräsentiert somit eine Sechseckebene, die alternierend so angeordnet ist, dass jede zweite Ebene im Abstand von  $6,70 \text{ \AA}$  genau übereinander liegt. Des Weiteren liegt unter und über jeder Mitte eines Sechsecks der Ausgangsebene ein Kohlenstoffatom der beiden Nachbarebenen (siehe Abb. 1) [3]. Jedes Kohlenstoffatom ist graphitisch gebunden ( $sp^2$  hybridisiert) und bildet mit drei seiner vier Außenelektronen eine lokalisierte  $\sigma$ -Bindung zu seinen drei Atomnachbarn aus. Die „vierten“ Valenzelektronen der C-Atome sind in einem delokalisierten  $\pi$ -Molekülorbital untergebracht. Somit sind die C-Atome des Graphits untereinander sowohl mit  $\sigma$ - als auch  $\pi$  - Bindungen verknüpft [4]. Die Hybridisierung beschreibt die Elektronenkonfiguration der jeweiligen Kohlenstoffmodifikation. Im Graphit ist die Konfiguration demnach  $2s + 2p$ , wobei s und p die Orbitale sind und einen räumlichen Bereich um einen Atomkern darstellen, in dem sich die Elektronen mit hoher Wahrscheinlichkeit aufhalten. Dadurch ist es möglich die Energiezustände von Elektronen, die durch die Amplituden der Schrödinger-Gleichung (Wellengleichung) beschrieben werden, vereinfacht darzustellen und zu charakterisieren. Bei dem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff ist das s-Orbital doppelt und die p-Orbitale einfach besetzt. Das Graphit kann in hexagonaler Form, der stabilsten Erscheinungsform des Graphits oder in rhomboedrischer Form vorkommen [5].

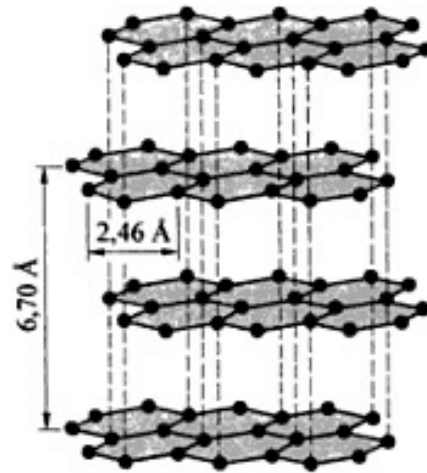


Abb. 1 Kristallstruktur des Graphits [3]

### 2.1.2 Diamant

Die Gitterstruktur von Nanodiamant ist identisch mit der vom bulk-Diamant. Im Gegensatz zum Graphit ist beim n-D jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch von jeweils vier weiteren Kohlenstoffatomen umgeben [5]. Dadurch verschwinden die „vierten“ Valenzelektronen der C-Atome, welche in einem delokalisierten  $\pi$ -Molekülorbitalen untergebracht sind, sowie die  $\pi$ -Bindungen des Graphits. Diese Elektronen der C-Atome einer Kohlenstoffebene bilden beim n-D mit den vierten Elektronen der beiden benachbarten Ebenen abwechselnd nach oben und unten eine kovalente Bindung ( $\sigma$ -Bindung) aus [3]. Dies führt zu einer Parallelverschiebung („Wellung“) und engeren Packungen der ursprünglichen Graphitebenen. Auf diese Weise kann jedes C-Atom einer Ebene in der darüber bzw. darunterliegenden Ebene einen Bindungspartner finden (siehe Abb. 2). Dadurch ist jedes Kohlenstoffatom mit vier weiteren C-Atomen, im Abstand von  $1,5445 \text{ \AA}$ , über eine einfache Elektronenpaarbindung verbunden. Dies entspricht der sogenannten  $sp^3$ -Hybridisierung. Der Abstand der Ebenen beträgt im Diamant nur noch  $2,05 \text{ \AA}$  (Graphit  $3,35 \text{ \AA}$ ) [4]. In der  $sp^3$ -Hybridisierung wird ein s-Elektron in ein noch unbesetztes p-Orbital angehoben, so dass das s-Orbital einfach und die p-Orbitale dreifach besetzt sind. Abhängig von der Stapelfolge der gewellten Sechsringnetze kann die Struktur des Diamanten in hexagonaler (Lonsdaleit) oder kubischer Form vorliegen [3].

Durch die tetraedrische Anordnung der C-Atome und die vergleichsweise geringen Atomabstände verfügt der Nanodiamant ebenfalls über eine außergewöhnliche Stabilität und einen hohen Härtegrad, wobei dieser aufgrund von Anteilen amorphen Kohlenstoffs etwas geringer als beim bulk-Diamant ist [5]. Die Härte ist weiterhin von der Größe der

nanokristallinen Diamantpartikel in einer Schicht abhängig [7]. So wird in einer Simulation von [8] gezeigt, dass mit kleiner werdenden Partikelgrößen die Härte stark abnimmt. Vergleichsweise haben n-D-Schichten mit Kristallitgrößen von ca. 5 nm eine Härte von 21 GPa [9] (Zum Vergleich: Mikrokristalliner Diamant und bulk-Diamant haben eine Härte von 80-100 GPa [10]). Im Zusammenhang mit der Härte und der Größe der Diamantkristallite steht die Anzahl der Korngrenzen an denen sich bei der Herstellung von n-D Schichten stets amorpher Kohlenstoff ( $sp^2$ ) anlagert. Je kleiner die Kristallite sind, umso höher ist die Anzahl der Korngrenzen und damit auch der Anteil des amorphen Kohlenstoffs. So besitzen UNCD-Schichten immer einen höheren  $sp^2$ -Anteil als NCD-Schichten [11], [12], [13], [14]. Aufgrund ihrer geringen Größe besitzen Nanodiamantpartikel gegenüber mikrokristallinen Diamantpartikeln eine höhere Anzahl an Korngrenzen bzw. eine höhere Anzahl an freien Bindungsstellen an der Oberfläche, welche durch die Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen (Entstehung von  $sp^2$  Kohlenstoff zwischen den Korngrenzen) abgesättigt werden können [15]. Somit entsteht bei der Bildung von nanokristallinen Diamanten immer ein Nanocomposite aus  $sp^3$  und  $sp^2$  gebundenen Kohlenstoff. Das Verhältnis ist dabei von der Kristallitgröße der Diamanten abhängig.

Des Weiteren besitzt Nanodiamant eine gute Wärmeleitfähigkeit, wohingegen sich die elektrische Leitfähigkeit deutlich vom makroskopischen Diamant unterscheidet. Je nach Beschaffenheit wird für Nanodiamantproben eine Bandlücke von bis zu 3,5 eV gemessen (bulk-Diamant: 5,5 eV). Dies ist auf den zusätzlichen  $sp^2$  Anteil und den damit verbundenen Störstellen zurückzuführen. Zudem haben die Verunreinigungen und vor allem der Gehalt an  $sp^2$ -Kohlenstoff einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von nanokristallinem Diamant [16].

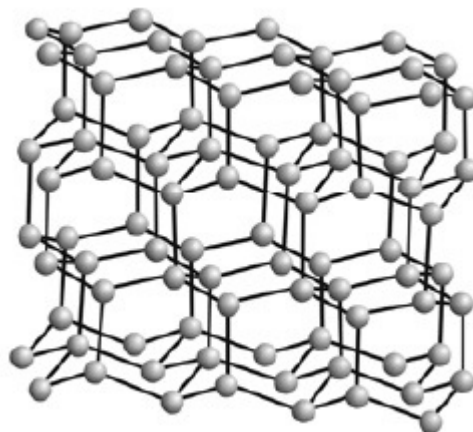


Abb. 2 Gitterstruktur von Diamant [5].

### 2.1.3 Fullerene

Eine dritte mögliche Modifikation des Kohlenstoffs sind die Fullerene. Ersetzt man in einer Graphitschicht einige  $C_6$ - durch  $C_5$ -Ringe, so erzwingt dies eine Krümmung der zuvor ebenen Schichten. Dadurch entsteht ein gekrümmtes, hexagonales, reguläres Wabenmuster. Durch das Ersetzen der  $C_6$ -Ringe durch  $C_5$ -Ringe ändert sich aber nichts am Bindungszustand der Kohlenstoffatome. Von jedem  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff gehen drei lokalisierte  $\sigma$ -Bindungen in der Kohlenstoffatomebene aus. Die  $sp^2$ -Bindungen liegen dabei nicht mehr in einer Ebene, sondern bilden ein räumlich geschlossenes Gebilde. Weiterhin sind alle Kohlenstoffatome zusätzlich durch delokalisierte  $\pi$ -Bindungen miteinander verknüpft. Allerdings unterscheidet sich das  $\pi$ -System der Fullerene dadurch wesentlich von dem des Graphit, da sich ersteres nicht zwei- sondern dreidimensional im Raum ausbildet [3], [17].

Die  $\pi$ -Bindungen der Fullerene sind weniger delokalisiert als die des Graphits. Die  $\sigma$ -Bindungen sind „gespannter“, so dass die Fullerene im Gegensatz zu Graphit thermodynamisch instabil sind [3]. Die kleinstmögliche Struktur besteht nur noch aus Fünfecken und erfordert 20 Kohlenstoff-Atome, der dazugehörige Körper ist ein Pentagon-Dodekaeder. Eines der stabilsten Fullerene besteht aus 60 Kohlenstoff-Atomen und enthält neben Sechsecken nur Fünfecke, die mit keinem anderen Fünfeck eine gemeinsame Kante besitzen (siehe Abb. 3) [17].

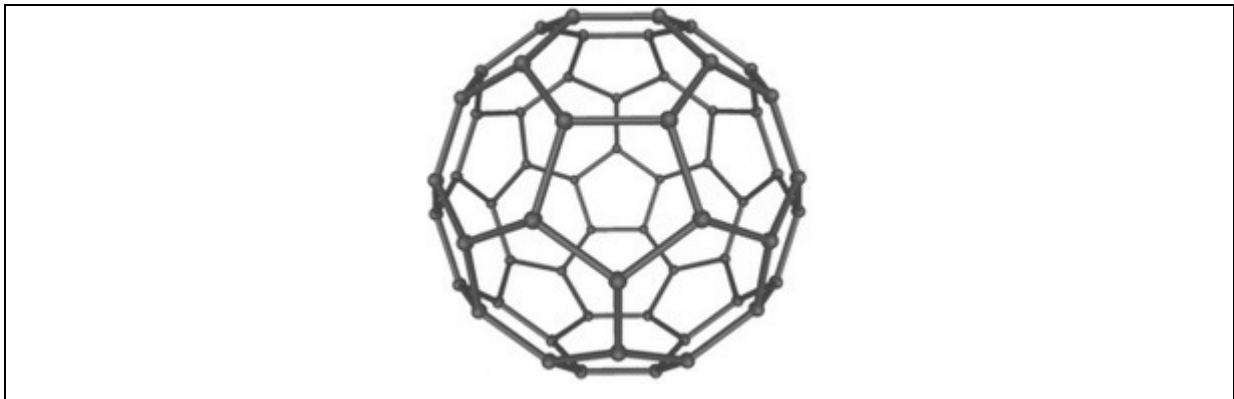


Abb. 3 Struktur des  $C_{60}$  Fullerenes [17]

### 2.1.4 Kohlenstoff Nanotubes

Kohlenstoff Nanotubes bestehen aus einer zylindrisch geformten Graphitebene mit einem Durchmesser von 1 – 10 nm und einer Länge von einigen Mikrometern. Die Graphitebene (einlagige Kohlenstoffschicht) besteht nur aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen, genau wie eine einzelne Ebene des Graphits (auch als Graphen bezeichnet). Die freien p-Elektronen des Kohlenstoffs bilden delokalisierte  $\pi$ -Bindungen und führen dazu, dass Graphit

längs der 2-dimensionalen Schichten elektrisch leitfähig ist. Beim Aufrollen der beiden Seiten einer oder mehrerer übereinander gestapelter Graphitschichten zu einer Röhre ergeben sich viele verschiedene Möglichkeiten, dass sich die Kanten zu perfekten Zylindern treffen. Das Aspekt-Verhältnis von Kohlenstoff Nanoröhren liegt um die 1000, weshalb Kohlenstoff-nanotubes als 1-dimensionale Moleküle angesehen werden [5].

Durch diesen Aufbau weisen die Kohlenstoffnanotubes besondere Eigenschaften auf. Zum einen besitzen Nanotube aufgrund ihrer starken C-C Bindung ( $sp^2$ ) eine sehr hohe mechanische Stabilität. Neben einer hohen Zugfestigkeit, einer Verbiegung von bis zu  $90^\circ$  weisen diese Nanotube das höchst bekannte E-Modul ( $\sim 1000$  GPa) auf. Des Weiteren besitzen sie eine sehr hohe elektrische als auch Wärmeleitfähigkeit [6].

## 2.2 Prinzip der Schichtabscheidung

Wie schon oben erwähnt, befasst sich diese Arbeit mit der Erzeugung von n-D Schichten mittels PLD-Verfahren. Dabei wird ein gepulster Laserstrahl mit hoher Pulsenergie auf ein Kohlenstofftarget in einer Gasatmosphäre innerhalb eines Rezipienten fokussiert. Oberflächennahes Volumen absorbiert die Laserstrahlung, wodurch das Targetmaterial explosionsartig ablatiert wird und anschließend auf dem gegenüberliegenden Substrat kondensiert [18]. Während des Prozesses kommen die Atmosphäregase Sauerstoff oder Wasserstoff zum Einsatz. Bei dem ablatierten Targetmaterial handelt es sich hauptsächlich um Kohlenstoffione. Auf dem Weg zum Target wird ein Teil der Kohlenstoffione durch die Prozessgase gebunden. Erst durch die Zuführungen von thermischer Energie am Substrat bilden sich kurz vor der Substratoberfläche die  $sp^2$  und  $sp^3$  hybridisierten Kohlenstoffe aus. (siehe 2.1 Kohlenstoffmodifikationen). Während der Ablation wird der Druck durch die gleichmäßige Zufuhr von Wasserstoff bzw. Sauerstoff im Rezipienten konstant gehalten. Um eine nanokristalline Diamantschicht auf einem Substrat aufwachsen zu lassen, muss während der Schichtbildung genügend  $sp^3$ -Kohlenstoff (Diamant) abgeschieden werden. Demzufolge muss der Anteil des unerwünschten  $sp^2$ -Kohlenstoffs in der aufwachsenden Schicht so gering wie möglich gehalten werden. Diese Aufgabe wird vom zugeführten Wasserstoff bzw. Sauerstoff übernommen. Die während der Ablation entstehenden hochenergetischen Kohlenstoffione kollidieren mit dem molekularen vorliegenden Wasserstoff bzw. Sauerstoff, wodurch zum einen die Kohlenstoffione abgefangen werden und zum anderen der Wasserstoff/Sauerstoff in seine atomaren Bestandteile dissoziiert wird. Der atomare

Wasserstoff und auch der atomare Sauerstoff sind in der Lage, während des Schichtwachstums die  $sp^2$ -Bindungsanteile zu ätzen [19], [20], [21].  $sp^2$ -Kohlenstoff reagiert mit dem atomaren Wasserstoff zu Methan und mit dem atomaren Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid. Bei einem geeigneten Verhältnis wird bevorzugt die metastabile Phase (Diamant) auf dem Substrat abgeschieden (siehe Abb. 4). Unterschieden werden die Atmosphäregase darin, dass atomarer Wasserstoff hauptsächlich in die Schicht eingelagert wird und Sauerstoff auch in der Lage ist die aufwachsende Diamant-Schicht zu ätzen. Des Weiteren hat atomarer Sauerstoff eine wesentlich höhere Ätzrate als atomarer Wasserstoff. Die Wasserstoffatome gehen eine Verbindung mit den  $sp^3$  hybridisiertem Kohlenstoff ein, wodurch sich der Wasserstoff an der Oberfläche der n-D- Kristallite während des Schichtwachstums angelagert. Diese Bindungen werden als trans-Polyacetylen (t-Pa) bezeichnet [14]. Die Entstehung von t-Pa, einem langkettigem Molekül aus Kohlenstoff und Wasserstoff, ist für den späteren Nachweis von nanokristallinem Diamant (n-D) ein wichtiges Kriterium, da die Anwesenheit von t-Pa gleichzusetzen ist mit der Anwesenheit von n-D. Sauerstoff dagegen wird nicht in die Schicht eingelagert. Um optimale Bedingungen für das Schichtwachstum zu schaffen, muss zusätzlich thermische Energie zugeführt werden, die von einem Heizer am Substrat bereitgestellt wird [14], [22], [23].

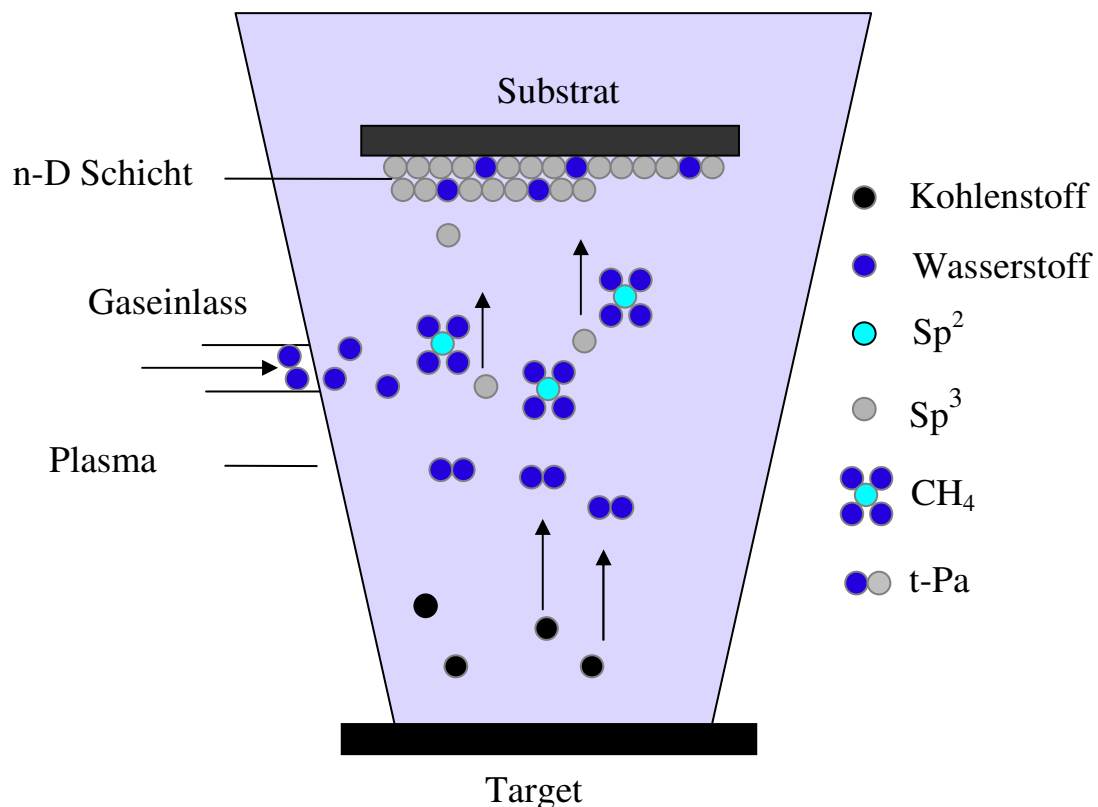


Abb. 4 Prinzip der n-D Schichtabscheidung mit Wasserstoff



## 2.3 Abschätzungen

### 2.3.1 Teilchendichte:

Die Vorversuche zeigten, bei welchem Druck sich nanokristalline Diamantstrukturen ohne Graphit bildeten. In Sauerstoffatmosphäre lag der Druck bei 0,03 mbar und in Wasserstoffatmosphäre bei 0,15 mbar.

$$p_{O_2} = 0,03 \text{ mbar} = 3 \text{ Pa}$$

$$p_{H_2} = 0,15 \text{ mbar} = 15 \text{ Pa}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$p = n \cdot k_B \cdot T \rightarrow n = \frac{p}{k_B \cdot T} \quad \text{Gl. 1}$$

$$\underline{\underline{n_{O_2} = 7,25 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}}}$$

$$\underline{\underline{n_{H_2} = 3,62 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}}}$$

Wie schon in 2.2 erwähnt, hat Sauerstoff eine höhere Ättrate als Wasserstoff. Deshalb werden auch mehr Wasserstoffmoleküle benötigt, um eine ausreichend große Anzahl an  $sp^2$  hybridisiertem Kohlenstoff zu binden. Damit verbunden ist der 5-mal höhere Wasserstoffdruck und die 5-mal höhere Teilchendichte, um ähnliche Ergebnisse gegenüber dem Sauerstoff zu erzielen.

### 2.3.2 Wirkungsquerschnitt

Für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts wird zur Vereinfachung ein rotierendes Molekül (Hantelmodell) angenommen. Durch die Rotation bildet das Molekül eine Kugel mit dem Radius  $r$ . Mit diesen Vereinfachungen lässt sich der Wirkungsquerschnitt über eine kleine Kugel (Kohlenstoffion) und eine große Kugel (rotierendes Molekül) berechnen.

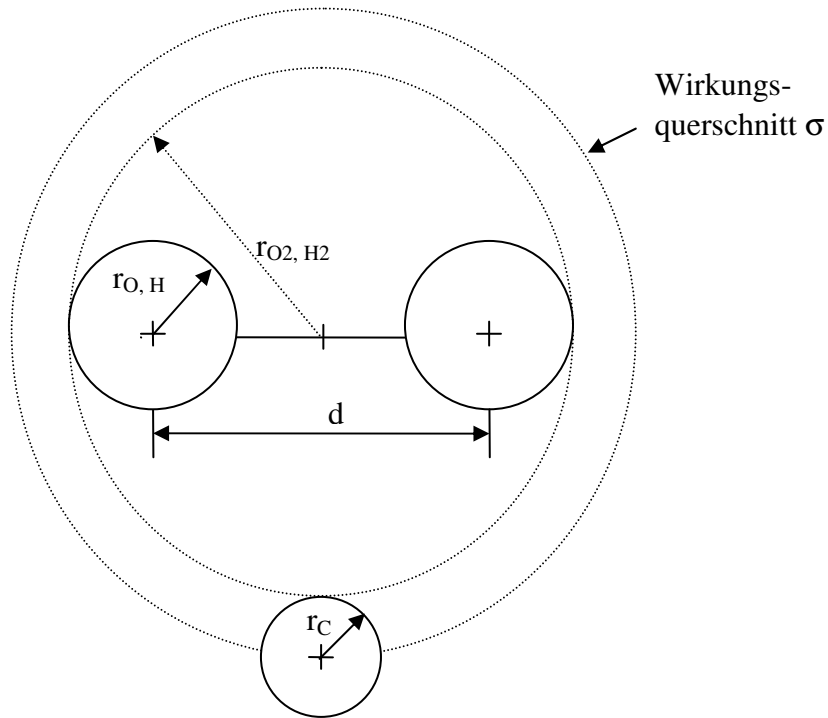


Abb. 5 Modell für die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts

$$r_{O_2, H_2} = \frac{d}{2} + r_{O, H} \quad \text{Gl. 2}$$

$$\sigma_1 = \pi \cdot (r_{O_2, H_2} + r_C)^2 \cdot \sqrt{1 + \frac{m_{O_2, H_2}}{m_C}} \quad \text{Gl. 3}$$

$$r_O = 60 \text{ pm}$$

$$d_O = 148 \text{ pm}$$

$$m_{O_2} = 5,3134 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$$

$$r_H = 12,5 \text{ pm}$$

$$d_H = 74 \text{ pm}$$

$$m_{H_2} = 3,3476 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$r_C = 70 \text{ pm}$$

$$m_C = 1,9945 \cdot 10^{-26}$$

$$\underline{\underline{\sigma_{O_2} = 1,533 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2}}$$

$$\underline{\underline{\sigma_{H_2} = 1,183 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2}}$$

Das Sauerstoffmolekül ist in seinen Ausmaßen größer als das Wasserstoffmolekül, deshalb ist auch der Wirkungsquerschnitt des Sauerstoffmoleküls mit dem Kohlenstoffion in etwa um ein viertel Größer als der des Wasserstoffmoleküls.

### 2.3.3 Mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge gibt an, wie weit im Durchschnitt ein Teilchen einen Weg zurücklegt, bis es in Wechselwirkung mit einem anderen Teilchen tritt.

$$\bar{l} = \frac{1}{n \cdot \sigma} \quad \text{Gl. 4}$$

$$\underline{\underline{\bar{l}_{O_2} = 9,0 \text{ mm}}}$$

$$\underline{\underline{\bar{l}_{H_2} = 2,3 \text{ mm}}}$$

Wie erwähnt beträgt der Abstand zwischen Substrat und Target 4 cm. Infolge der höheren Teilchendichte in der Wasserstoffatmosphäre im Vergleich zur Sauerstoffatmosphäre ist die mittlere freie Weglänge mit 2,3 mm ca. 4-mal kürzer. Dementsprechend stößt bei gegebenem Abstand das Wasserstoffmolekül etwa 17-mal und das Sauerstoffmolekül ca. 4-mal mit einem Kohlenstoffion auf dem Weg zum Substrat zusammen.

### 2.3.4 Teilchenenergie

Zur Berechnung der Teilchenenergie bei der Kollision eines ablatierten Kohlenstoffions mit einem Sauerstoffmolekül bzw. Wasserstoffmolekül wird der elastische Stoß zwischen beiden Stoßpartnern angenommen. Weiterhin gilt der Impuls- und Energieerhaltungssatz während eines Stoßes. Die Bestimmung der Teilchenenergie bei einer Laserpulsfluenz von 12 J/cm<sup>2</sup> erfolgte am LAZ in Mittweida und betrug ca. 60 eV.

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_C}{2} \cdot v_C^2 \rightarrow v_C = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{\text{kin}}}{m_C}} \quad \text{Gl. 5}$$

$$v_C' = 2 \cdot \frac{m_C \cdot v_C + m_{O_2} \cdot v_{O_2}}{m_C + m_{O_2}} - v_C \quad \text{Gl. 6}$$

Für die Berechnung der kinetischen Energien der C-Ione nach den jeweiligen Stößen wird zur Vereinfachung angenommen, dass ein C-Ion nur mit einem Sauerstoff- bzw. Wasser-

stoffmolekül zusammenstößt. Des Weiteren wird eine Temperatur von 300 K vorausgesetzt, welche zu einer Anfangsgeschwindigkeit der Moleküle führt.

$$v_{O_2;H_2} \neq 0$$

$$k_B \cdot T = \frac{m_{O_2;H_2}}{2} \cdot v_{O_2;H_2}^2 \rightarrow v_{O_2;H_2} = \sqrt{\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m_{O_2;H_2}}}$$

$$\underline{v_{O_2} = 280 \text{ m/s}}$$

$$\underline{v_{H_2} = 1110 \text{ m/s}}$$

C-Ion mit O<sub>2</sub>-Molekül

| Anzahl Stoß | v [m/s] | E <sub>kin</sub> [eV] |
|-------------|---------|-----------------------|
| 0           | 31000   | 60,00                 |
| 1           | 20800   | 26,84                 |
| 2           | 13700   | 11,74                 |
| 3           | 8900    | 4,95                  |
| 4           | 5600    | 1,97                  |

C-Ion mit H<sub>2</sub>-Molekül

| Anzahl Stoß | v [m/s] | E <sub>kin</sub> [eV] |
|-------------|---------|-----------------------|
| 0           | 31000   | 60,00                 |
| 5           | 6600    | 2,72                  |
| 10          | 2100    | 0,28                  |
| 15          | 1300    | 0,10                  |
| 17          | 1200    | 0,09                  |

**Tab. 1 Berechnung der Energien der Kohlenstoffione nach jedem Stoß mit einem Wasserstoff- bzw. Sauerstoffmoleküls. (siehe vollständige Tabelle für Wasserstoff im Anhang)**

Die Dissoziationsenergie eines Sauerstoffmoleküls liegt ca. bei 2 eV und die des Wasserstoffmoleküls bei 4,5 eV. Die Energie reicht in beiden Fällen etwa für vier Stöße um dabei ein Molekül zu dissoziieren. In Sauerstoffatmosphäre entspricht dies in etwa der Anzahl der Stöße bis ein Kohlenstoffteilchen auf dem Substrat kondensiert.

### 3. Charakterisierungsverfahren

#### 3.1 Raman-Spektroskopie

Mit der Raman-Spektroskopie können erste Rückschlüsse auf die Anteile bzw. Verhältnisse von Diamant und Graphit in Diamantschichten gezogen werden. Des Weiteren lässt sich aus den Raman-Spektren die Qualität der Diamanten in den Schichten abschätzen. Verwendet wurde das i-Raman von der Firma BWTEK mit einer Wellenlänge von 532 nm. Dabei handelt es sich um ein zerstörungsfreies spektroskopisches Messverfahren zur Ermittlung der Phononenenergie im Zentrum der „1. Brillouinischen Zone“. Das Verfahren beruht darauf, dass eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt wird, wodurch die Photonen an einem Kristall des bestrahlten Körpers unelastisch gestreut werden. Durch die Wechselwirkung der Photonen mit dem Kristall werden entweder Phononen erzeugt oder vernichtet. Phononen sind dabei die Energiequanten einer Gitterschwingung im Kristall. Je nach Bindungsanteilen in der Schicht werden unterschiedliche Schwingungen (siehe Tab. 2) angeregt, welche das sogenannte Raman-Spektrum ergeben. Die charakteristischen Schwingungsmoden einer Kohlenstoffschicht sind dabei abhängig von den jeweiligen  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Anteilen, der Wasserstoffkonzentration, der Kristallitgröße sowie von den Spannungen einer Schicht. Während bei mikrokristallinem Diamantkristall ein scharfer Peak bei ca.  $1332\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. 6 D) auftritt, erscheint im Raman-Spektrum bei mikrokristallinem Graphit ein Peak bei  $1580 - 1590\text{ cm}^{-1}$ , der so genannte G-Peak. Die Peakbreite gibt allgemein Aufschluss über Größe und Perfektion der Kristallite [24]. So ist in den Spektren (siehe Abb.6) zu beobachten, dass größere Diamantkristallite einen schärferen Peak aufweisen als kleinere. Der Grund für einen scharfen Peak bei mikrokristallinen Kristallen (gilt für Diamant wie auch für Graphit) sind die geringeren Störstellen im Kristall. Dadurch können sich die Schwingungsamplituden der Gitterschwingungen, angeregt durch die Photonen des Ramanspektrometers, ungehindert im Kristall ausbreiten, was letztendlich zu einem scharfen Peak im Spektrum führt. Geringere Kristallite besitzen dagegen eine höhere Anzahl an Korngrenzen und damit verbunden auch mehr Störstellen, was zu einer Peakverbreiterung im Spektrum führt. Weiterhin wird der Diamantpeak von einem ausgedehnten Band im Bereich von  $1500 - 1550\text{ cm}^{-1}$  begleitet. Dieses breite Band tritt durch die geringen Anteile  $sp^2$ - gebundenen Kohlenstoffs, welcher sich an den Korngrenzen der

Diamantkristallite bildet, auf. Man sieht in Abb. 6 deutlich, dass dieses Band mit geringer werdenden Kristallitgrößen in der Intensität zunimmt. Durch die Abnahme der Kristallitgröße erhöht sich die Anzahl der Korngrenzen an denen sich  $sp^2$  gebundener Kohlenstoff anlagern kann. Der  $sp^2$ -Kohlenstoff tritt immer in mikrokristallinen und auch in nanokristallinen Diamantschichten auf. Nur in einer Einkristallinen Diamantschicht wäre aufgrund von fehlenden Korngrenzen kein  $sp^2$  Kohlenstoff in der Schicht enthalten. Des Weiteren unterschieden sich die Spektren der Diamant-Schichten darin, ob sie in Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre erzeugt wurden. Die Spektren von Diamant-Schichten, erzeugt in Wasserstoffatmosphäre bzw. mit Wasserstoffverbindungen wie  $CH_4$  (CVD), zeigen einen deutlichen t-Pa Peak bei  $1140\text{ cm}^{-1}$ , und bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  (siehe Tab. 2 und Abb. 6). Die Intensität der Peaks nimmt allerdings mit kleineren Kristallitgrößen ab, obwohl es hier genauso ist wie mit den  $sp^2$ -Anteilen. Die Anzahl der Korngrößen steigt, wodurch sich mehr t-Pa bzw. C-H Bindungen ausbilden können. Der Grund dafür ist der Mangel an gut ausgebildeten Facetten an der Oberfläche einer nano-/ ultranokristallinen Diamantschicht. Gegenüber einer Diamantschicht zeigt das Raman-Spektrum einer Graphitschicht ( $sp^2$ ), bestehend aus kleineren Kristalliten, zwei typische Peaks; den so genannten Graphit-Peak (G-Band) bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  und den Disordered-Peak (D-Band) bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  [25], [26], [27].

| Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Bindungstyp | Bemerkung          |
|---------------------------------|-------------|--------------------|
| 1050                            | t-Pa        | trans-Polyacetylen |
| 1140                            | t-Pa        | trans-Polyacetylen |
| 1332                            | $sp^3$      | Diamant            |
| 1350                            | $sp^2$      | D-Band (Graphit)   |
| 1480                            | t-Pa        | trans-Polyacetylen |
| 1580                            | $sp^2$      | G-Band (Graphit)   |

**Tab. 2 typische Wellenzahlen von Kohlenstoffschichten**

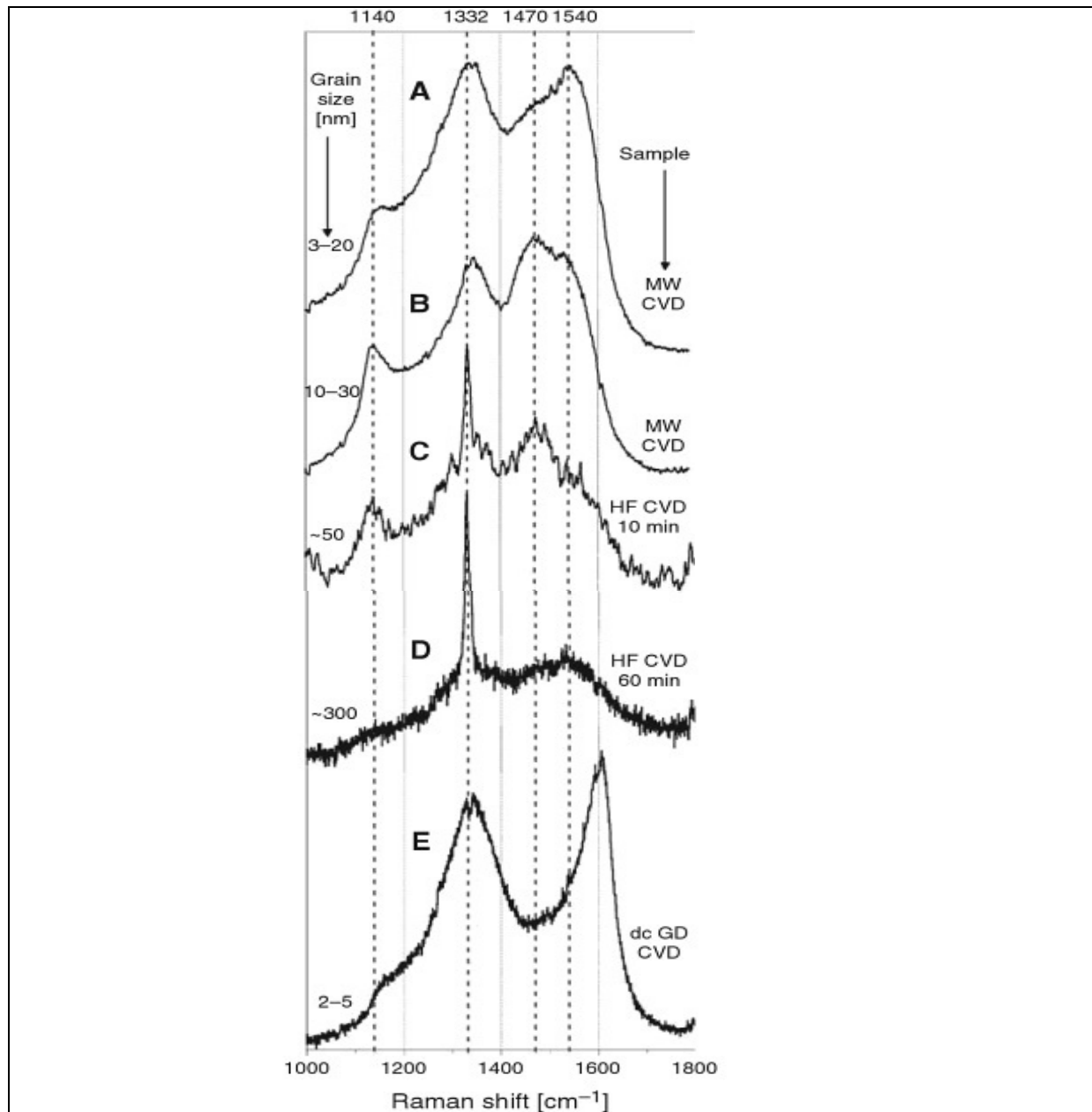


Abb. 6 Raman-Spektren von nanokristallinen Diamantschichten in Abhängigkeit der Kristallitgröße [28]

### 3.2 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) ist es möglich, mit einem fokussierten Elektronenstrahl geringen Querschnitts eine Oberfläche einer Probe abzurastern. Während des Abrasterns läuft synchron ein Elektronenstrahl über die Bildschirmfläche eines Monitors. Mit einem Rasterelektronenmikroskop lassen sich 200.000 fache Vergrößerungen und dadurch Auflösungen im nm-Bereich erzielen. Die am Detektor gemessenen Signale entstehen durch elastische bzw. inelastische Wechselwirkungen der Primärelektronen bzw. der Elektronenhülle der Atome der Oberfläche. Die Stärke der Wechselwirkungen ist dabei abhängig von der Oberflächenmorphologie bzw. der atomaren Probenzusammensetzung und damit die Intensität der von verschiedenen Probenbereichen am Detektor ankommenden Signale [29]. Die REM-Aufnahmen sollen Aufschluss über die Oberflächenmorphologien der abgeschiedenen Schichten geben. Des Weiteren sollen dadurch Erkenntnisse aus der Raman-Spektroskopie untermauert werden. So lassen sich mittels Oberflächenmorphologien die Art der erzeugten Kohlenstoffschichten deutlich unterscheiden. Amorphe Kohlenstoffschichten (a-C-Schichten) haben im Gegensatz zu ultrananokristallinen Diamantschichten (UNCD-Schichten) typischer Weise eine glatte Oberfläche. Die Diamantschichten selbst unterscheiden sich nochmals in der Kristallitgröße. Signifikant für UNCD-Schichten sind die sogenannten „ballas“ bzw. „Blumenkohlstruktur“ während man bei mikrokristallinen Diamantschichten die aufgewachsenen Kristallite erkennen kann.

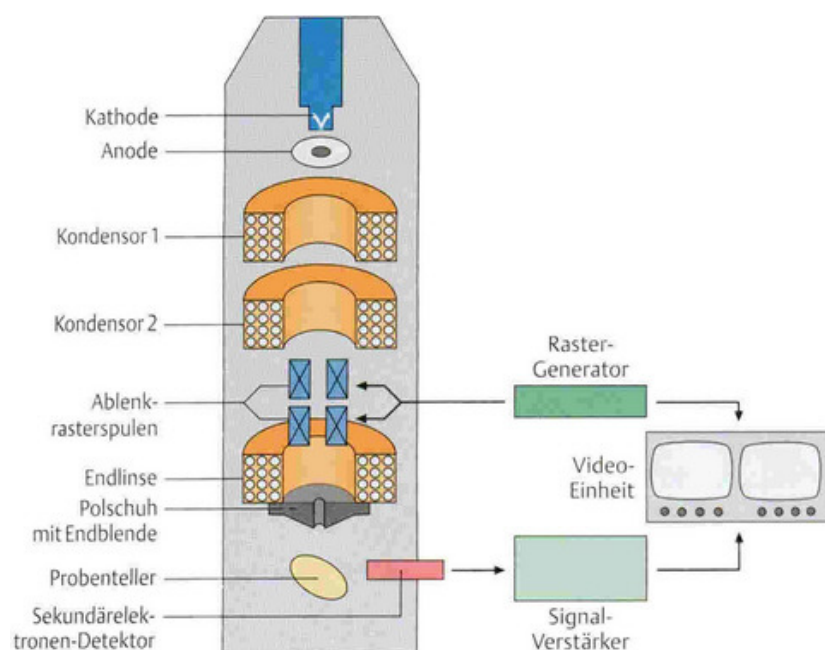


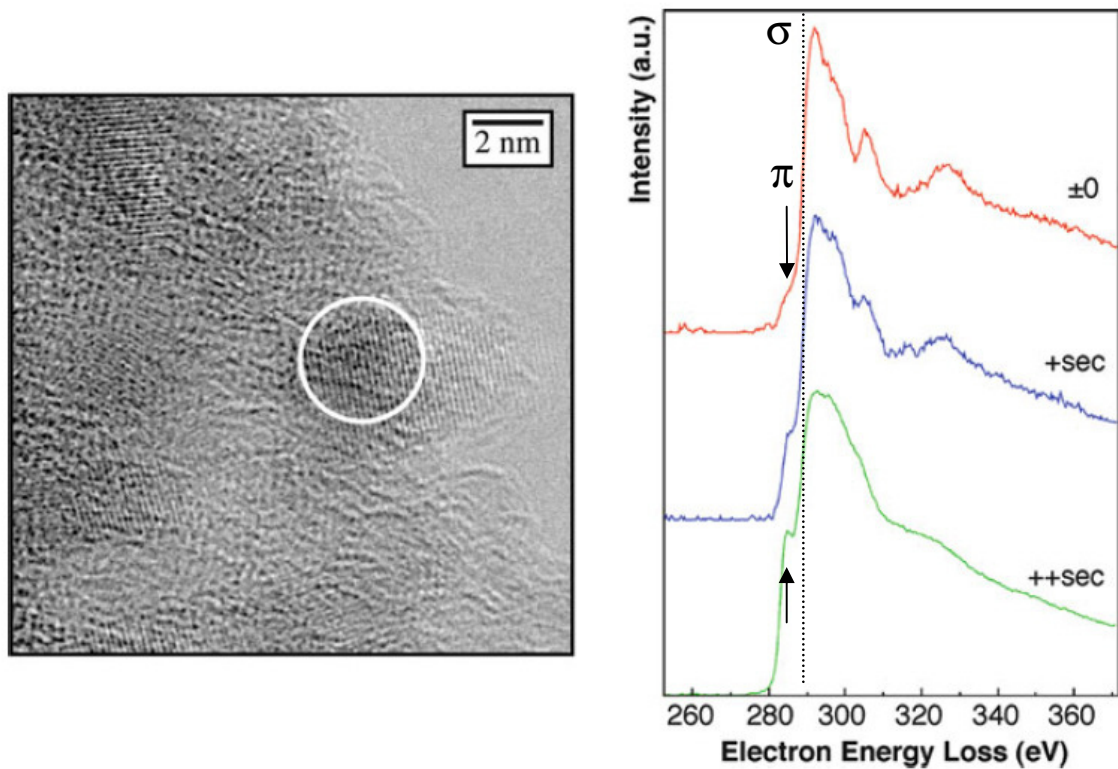
Abb. 7 Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [25]



### 3.3 Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)

Das Verfahren der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie dient der Elementaranalyse, welche Aufschluss über die Energiebandstruktur, der Bindungsverhältnisse und der Zustandsdichten gibt. Mit diesen Verfahren werden Elektronen auf die präparierte Probe beschleunigt. Beim Durchgang von dünnen Proben werden die Elektronen inelastisch gestreut, wodurch die Elektronen eine Energieänderung erfahren. Diese Änderung wird registriert und ist abhängig vom kristallinen Aufbau und den Bindungsverhältnissen im Festkörper. Die Energieverluste können durch Interbandübergänge (Übergang von Valenzband zum Leitungsband), Anregung kollektiver Elektronen-Schwingungen und durch die Ionisation beim Herauslösen von Elektronen aus der K-, L-, M-Schale, auftreten. Die Energieverluste treten als sogenannte „Kanten“ im EELS-Spektrum auf. Die Lage der „Kanten“ im Spektrum ist charakteristisch für jedes Element [29].

Die Untersuchung einer UNCD-Schicht mit dieser Methode ist allerdings problematisch. Die gestreuten Elektronen führen zur Erwärmung der Schicht. Dies hat die gleichen Auswirkungen wie eine zu hohe Substrattemperatur bzw. eine zu hohe Laserfluenz. Die  $sp^3$ -Bindungen werden durch den Elektronenstrahl in die stabilere  $sp^2$ -Konfiguration umgewandelt. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer erwärmt sich die Probe, wodurch sich besonders kleine Diamantkristallite in  $sp^2$ -gebunden Kohlenstoff umwandeln. Die Spektren in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer sind in Abb. 8 dargestellt. Deutlich zu sehen ist die Zunahme der Intensität des Peaks bei 284 eV, welcher charakteristisch für die K-Kante von Kohlenstoff ist. Sie präsentiert die  $\pi$ -Bindung vom  $sp^2$  hybridisiertem Kohlenstoff (siehe 2.1.1) [30]. Bei geringer Bestrahlungsdauer ist dieser Peak nur schwach zu erkennen. Der charakteristische Peak für Diamant ( $\sigma$ -Bindungen) bei ca. 289 eV ist in allen drei Spektren deutlich zu sehen. Weiterhin nimmt die Intensität des Peaks bei 302 ca. eV mit zunehmender Bestrahlungsdauer zu. Dieser Peak wird ebenfalls den  $sp^2$ -Kohlenstoff zugeordnet. Obwohl es sich bei der untersuchten Probe um eine ultrananokristalline Diamantschicht handelt (Abb. 8 links) weisen die Spektren mit zunehmender Bestrahlungsdauer deutlich Merkmale von  $sp^2$ -Bindungen auf. Die Form bzw. Peaks der Spektren deutet auf amorphen Kohlenstoff hin, welcher durch die Umwandlung von  $sp^3$  zu  $sp^2$  gebunden Kohlenstoff in Folge der Erwärmung der Probe entstanden ist [31].



**Abb. 8** Spektrum einer ultrakristallinen Diamantprobe (~ 3nm Diamantpartikel, siehe links) in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer [31]

In Abb. 9 sind jeweils ein EELS Spektrum von Diamant und Graphit dargestellt. Im Vergleich ist gut zu erkennen, dass der Peak bei 284 eV und 302 eV den  $\pi$ -Bindungen von  $sp^2$  zugeordnet werden kann. Diamant dagegen besitzt bei diesen Energien keinen Ansatz eines Peaks. Charakteristisch dafür ist vor allem der Peak bei 289 eV welcher typisch für die  $\sigma$ -Bindungen des  $sp^3$ -Kohlenstoffs ist.

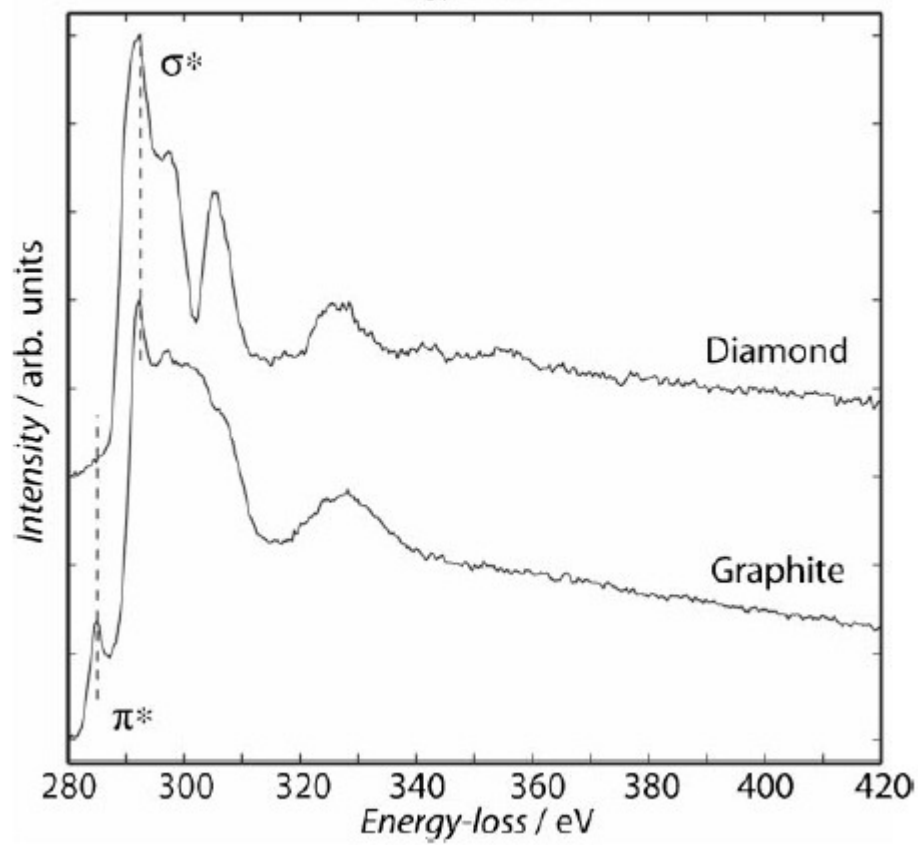


Abb. 9 EELS Spektrum von Diamant und Graphit aus der Literatur [31]

## 4. Stand der Technik

Seit mehr als 2 Jahrzehnten werden polykristalline Diamantschichten mittels CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) bereits hergestellt und auch erfolgreich angewandt. Vor allem abrasiv wirkende Werkzeuge (Fräser, Bohrer und Wendeschneidplatten) werden schon seit langem mit dem CVD-Verfahren diamantbeschichtet und auch industriell eingesetzt [32]. Auch in Mess- und Prüfgeräten, wie Scratch-Tester und Härtemessgeräte haben sich die n-D Schichten mittels CVD Verfahren etabliert. Der große Vorteil dieses Verfahrens ist die Erzeugung gleichmäßiger und großflächiger Schichten [33]. Bei den konventionellen CVD-Verfahren sind für die Bildung von n-D-Schichten Temperaturen von über 700 °C notwendig. Die schichtbildenden Kohlenstoffatome werden durch Prozessgase wie Methan und Kohlenmonoxid bereitgestellt. Mit dem PLD-Verfahren lassen sich diese Prozessgase vermeiden, da die benötigten Kohlenstoffatome von einem Graphittarget bereitgestellt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich die n-D Schichten bei einer Temperatur unterhalb von 600 °C abscheiden lassen. Zudem verspricht man sich durch die Variation der Laserpulsfluenz und der damit verbunden kinetischen Energie der ablatierten Kohlenstoffione eine verbesserte Packungsdichte und Haftbarkeit der erzeugten n-D Schichten [34].

### 4.1 Erzeugung von n-D Schichten mittels CVD-Verfahren

Im Allgemeinen unterscheidet man die Verfahren zusätzlich in thermisches, Plasma-, und Flammen-CVD. Die Verfahren unterscheiden sich bezüglich ihrer Abscheidungsbedingungen hauptsächlich durch Arbeitsdruck und Substrattemperatur [35]. Gemein haben alle Verfahren die Abscheidung des Kohlenstoffs auf die Substratoberfläche aus einer kohlenstoffhaltigen Gasatmosphäre wie z.B. Methan oder Kohlenmonoxid. Hierbei muss die Bildung des unerwünschten Graphits ( $sp^2$ ) durch die Wahl geeigneter Prozessparameter unterbunden bzw. durch Ätzen mit Wasserstoff entfernt werden [33]. Das am häufigsten angewandte CVD Verfahren ist das Hot-Filament-Verfahren, welches dem thermischen CVD zugeordnet wird. Vor allem durch die homogene Beschichtbarkeit dreidimensionaler Substrate, wie Werkzeuge und Bauelemente, hat dieses Verfahren eine große Bedeutung [34], [35].

Beim Hot-Filament- oder auch Heiß-Draht-Verfahren werden die Filamente, bestehend aus Wolfram oder Tantal, elektrisch auf über 2000 °C erhitzt. An diesen Drähten dissoziiert ein

Methan-Wasserstoff Gasgemisch [36]. Dadurch wird der atomare Wasserstoff erzeugt, welcher zum Ätzen des Graphit notwendig ist. Das Substrat wird auf 700 – 900 °C aufgeheizt, wodurch gegenüber den Filamenten (im Abstand von ca. 1 cm) ein Temperaturgefälle entsteht, welches als treibende Kraft auf die Gasteilchen wirkt. Das in den Rezipienten eingeleitete Methan  $\text{CH}_4$  spaltet durch die hohen Temperaturen am Filament ein Wasserstoffatom ab, wodurch sich das Methylenradikal  $\text{CH}_3$  bildet. Dieses Radikal stellt die eigentliche Wachstumspezies für die Abscheidung von Diamant dar. Aufgrund der kurzen Lebensdauer des Methylenradikals können nur die Radikale zum Wachstum beitragen, die in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche gebildet werden. Weitere Stöße von atomarem Wasserstoff an der Substratoberfläche führen zu freien Plätzen an der Wachstumsfront und überführen den graphitischen Kohlenstoff ( $\text{sp}^2$ ) wieder in die Gasphase. So ist es möglich, dass sich unter den gegebenen Bedingungen nicht das thermodynamisch stabilere Graphit bildet [37]. Zunächst erfolgt das Aufwachsen der Diamantschicht durch die Kristallisation an Keimen. Daraus erfolgt die Bildung kleiner „Inseln“, welche sich anschließend zu einer geschlossenen Schicht zusammenschließen [38].

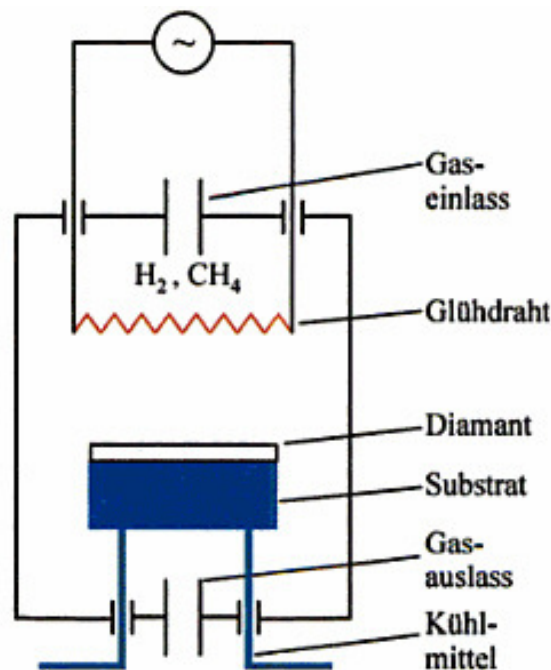


Abb. 10 Prinzip des CVD-Hot-Filament Verfahrens [39]

## 4.2 Erzeugen von n-D Schichten mittels PLD in Sauerstoffatmosphäre

Vorversuche haben gezeigt, dass es möglich ist mittels PLD-Verfahren in Sauerstoffatmosphäre ultrananokristalline Diamantschichten zu erzeugen. Mittels TEM Analyse konnte der eindeutige Nachweis erbracht werden, dass es sich um n-D handelt. Die untersuchte Schicht wurde unter folgenden Parametern erzeugt:

|                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| Druck                    | 0,03 mbar            |
| Temperatur               | 500°C                |
| Abstand Target- Substrat | 4 cm                 |
| Repetitionsrate          | 50 Hz                |
| Laserfluenz              | 10 J/cm <sup>2</sup> |
| Fokusfläche              | 1,8 mm <sup>2</sup>  |
| Beschichtungsdauer       | 5 min                |

**Tab. 3 Prozessparameter zur Erzeugung einer Schicht unter Sauerstoffatmosphäre**

Das Beugungsbild dieser Probe zeigt ausschließlich Diamant. Deutlich zu sehen sind die typischen Beugungsreflexe für Diamant (siehe Abb. 11). Aus diesem Beugungsbild wurden die Netzebenenabstände bestimmt und mit den theoretischen Netzebenenabständen von Diamant verglichen (siehe Tab. 4). Dabei konnten die Reflexe des Beugungsbildes der ersten Probe eindeutig Diamant zugeordnet werden.

| Netzebenenabstände |             |                |                  |
|--------------------|-------------|----------------|------------------|
| Gemessen           | Theoretisch | Intensität [%] | Netzebenen (hkl) |
| 0,207 nm           | 0,20600 n   | 100            | (111)            |
| 0,121 nm           | 0,12610 nm  | 25             | (220)            |
| 0,105 nm           | 0,10754 nm  | 16             | (311)            |
| ---                | 0,08916 nm  | 8              | (400)            |
| 0,080 nm           | 0,08182 nm  | 16             | (311)            |

**Tab. 4 Gemessene und theoretische (Diamant) Netzebenenabstände im Vergleich**

Im Vergleich dazu hat Graphit bei 0,34 nm (Netzebene (002)) einen 100 % igen Beugungsreflex, der bei dieser Probe allerdings nicht zu sehen ist. Deshalb kann man daraus schließen, dass die abgeschiedene Schicht des vermessenen Bereichs auf der Probe zu 100 % aus nanokristallinem Diamant besteht, ohne Anteile von Graphit. Aufgrund des Beugungsbildes in Form von Ringen und nicht in Form einzelner Reflexe lässt sich schlussfolgern, dass es sich um eine polykristalline Struktur handelt mit extrem kleinen nano-Kristalliten. Vereinzelte Kristallite haben die Größe von 2-4 nm.

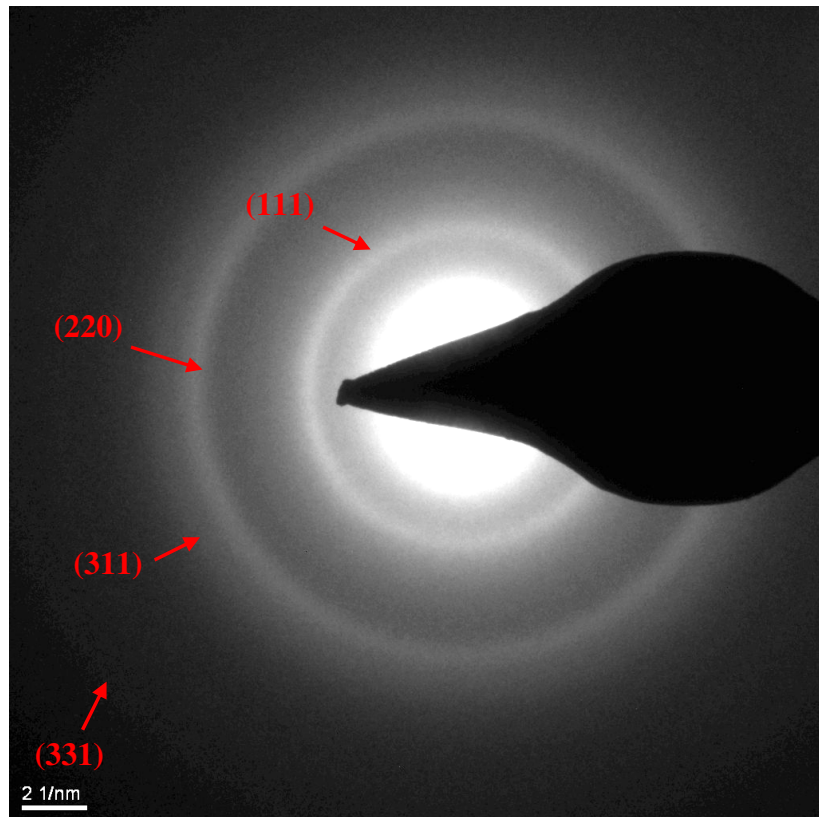


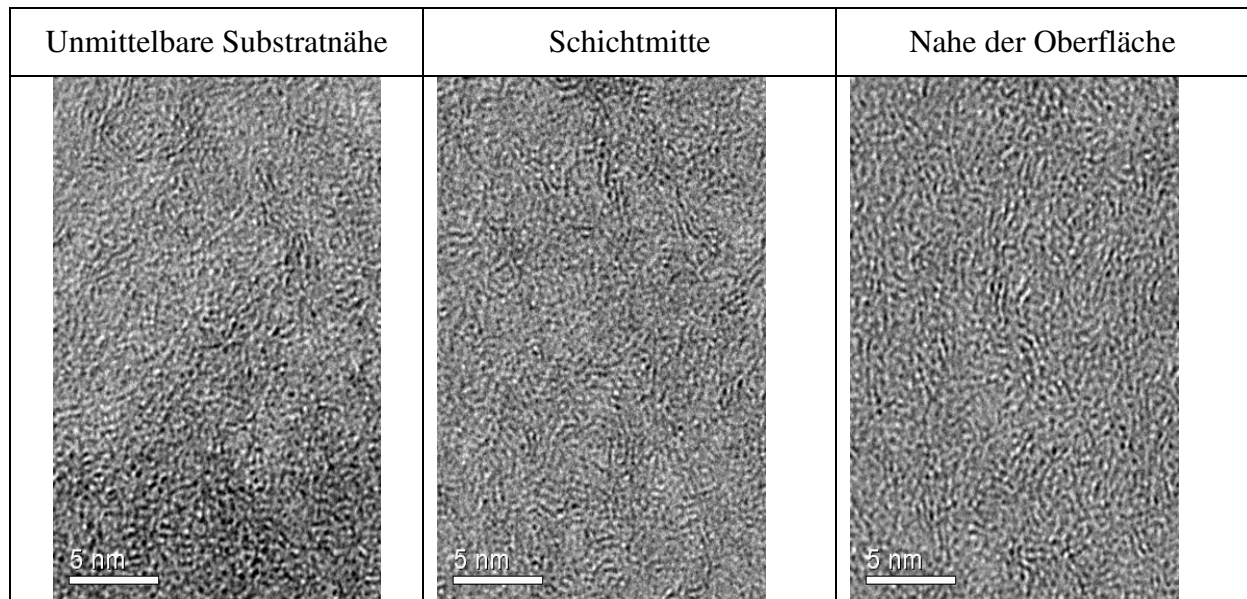
Abb. 11 Beugungsbild der erzeugten Schicht bei einem Sauerstoffdruck von 0,03 mbar.

Mit HRTEM- Aufnahmen ließen sich detailliertere Abbildungen der Schicht erstellen. Im folgenden sind an 3 Stellen HRTEM-Aufnahmen gemacht worden, die exemplarisch für die gesamte Struktur sind:

- 1) in unmittelbarer Substratnähe
- 2) in der Schichtmitte
- 3) nahe der Oberfläche

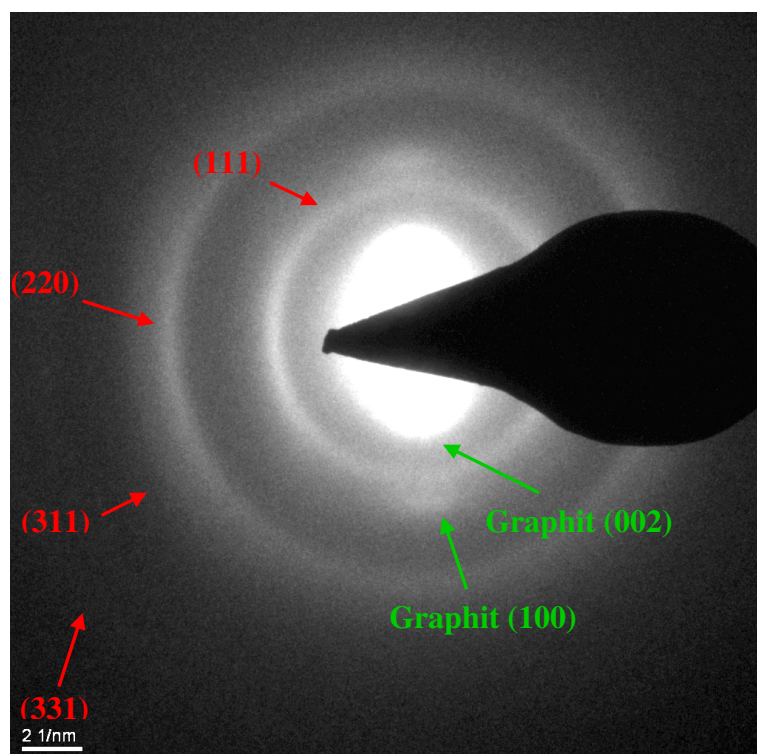
In den Aufnahmen (siehe Abb. 12) sind keine konkreten Kristalle zu erkennen. Dies war auch schon anhand des Beugungsbildes erichtlich. Vielmehr besteht die Schicht aus nanoskaligen, polykristallinen Strukturen, die jeweils nur aus wenigen Atomlagen bestehen. Dies gilt für alle drei Bereiche und somit auch für die gesamte Schicht an der untersuchten Stelle.





**Abb. 12 HRTEM-Aufnahme an unterschiedlichen Stellen der ersten Probe**

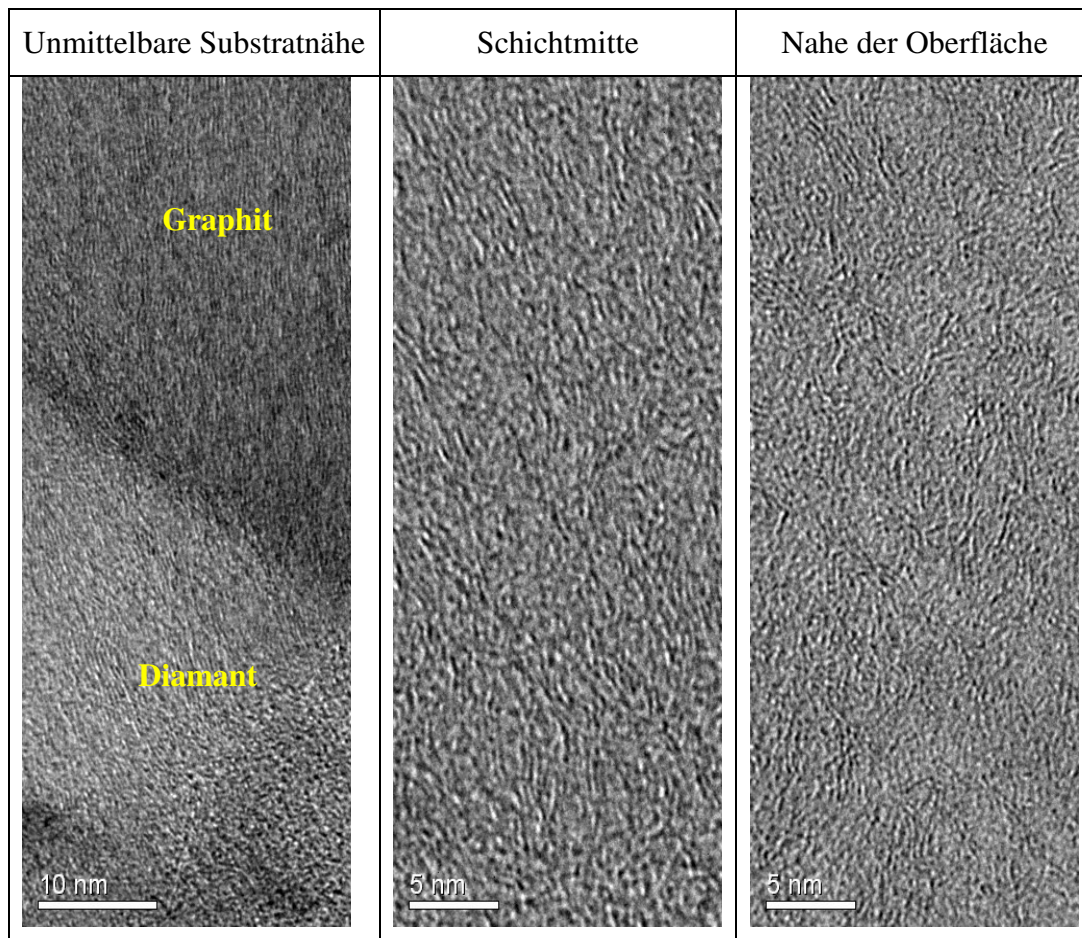
Zum Vergleich wurde eine zweite Schicht mit geringen Sauerstoffdruck ( $p = 7 \times 10^{-3}$  mbar) erzeugt und mittels TEM untersucht. Der Unterschied zur vorherigen Probe ist im Beugungsbild (siehe Abb. 13) an den deutlichen sichelförmigen Reflexen zu sehen, die auf die Anwesenheit von Graphit hindeuten. Besonders die Netzebene (002) des Graphit, die wie bereits erwähnt, mit einer 100 % -igen Intensität in Erscheinung tritt, ist sehr gut zu erkennen. Das Beugungsdiagramm zeigt aber auch die gleichen charakteristischen Reflexe für Diamantstrukturen wie die erste Probe.



**Abb. 13 Beugungsbild der erzeugten Schicht bei einem Sauerstoffdruck von  $7 \times 10^{-3}$  mbar.**



Wie schon bei der ersten Probe sind auch hier an den drei Stellen, in unmittelbarer Substratnähe, Schichtmitte und nahe der Oberfläche HRTEM-Aufnahmen (siehe Abb. 14) erstellt worden, die wieder exemplarisch für die gesamte Struktur sind. Divergent zur ersten Probe sind die deutlich graphitischen Strukturen, welche auch aus den REM-Bild hervorgehen. Das Graphit selbst lässt sich nur in einer ganz dünnen Schicht zwischen Substrat und der Diamantschicht nachweisen. Zudem ist eine Vorzugsrichtung des Graphits senkrecht zur Substratoberfläche zu erkennen. Der Diamant dagegen folgt, wie schon bei der ersten Probe, keiner bestimmten Orientierung.



**Abb. 14 HRTEM-Aufnahme an unterschiedlichen Stellen der zweiten Probe**

### 4.3 Erzeugen von n-D Schichten mittels PLD in Wasserstoffatmosphäre

Aus anderen Forschungsberichten ist bekannt, dass sich n-D Schichten auch in Wasserstoffatmosphäre erzeugen lassen. So konnte in [40], [41] gezeigt werden, dass sich ultra- und nanokristalline Diamantschichten auf Diamant und Saphir abscheiden lassen.

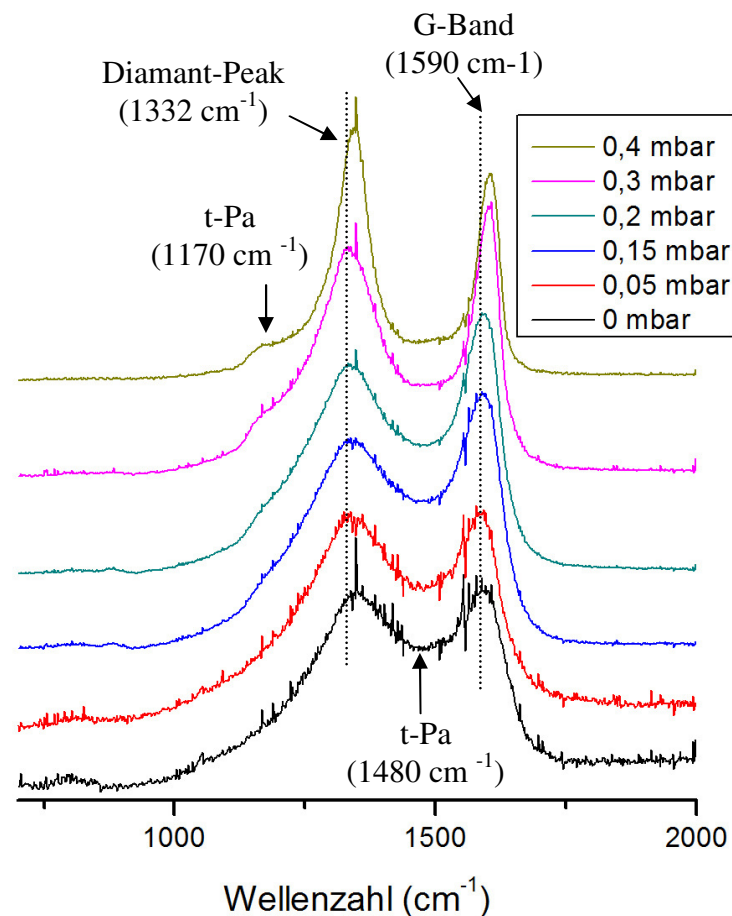
Eigene Untersuchungen wurden auf vorbehandelten Wolframcarbidsubstraten und auf SiC-Substraten, in Abhängigkeit von Wasserstoffdruck und Substrattemperatur, durchgeführt. Die Charakterisierung der erzeugten Schichten erfolgte mittels Raman-Spektroskopie und REM-Bilder. Die erzielten Ergebnisse wurden mit Ergebnissen aus der Literatur bzw. aus anderen Forschungsberichten verglichen. Die untersuchten Schichten wurden mit folgenden Parametern erzeugt:

|                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| Abstand Target- Substrat | 4 cm                 |
| Repetitionsrate          | 50 Hz                |
| Laserpulsfluenz          | 10 J/cm <sup>2</sup> |
| Fokusfläche              | 1,8 mm <sup>2</sup>  |
| Beschichtungsdauer       | 5 min                |

**Tab. 5** Prozessparameter zur Erzeugung einer Schicht unter Wasserstoffatmosphäre

Die einzelnen Proben zeigen alle ein charakteristisches Spektrum für eine Kohlenstoff Modifikation. Typisch dafür sind die beiden ausgeprägten Peaks. Das D-Band bei 1350 cm<sup>-1</sup> und der G-Band bei ca. 1590 cm<sup>-1</sup>. Der Beweis für kristallinen Diamant in der Schicht wäre, abhängig vom Verfahren und der Kristallitgröße, ein „scharfer“ Peak bei 1332 cm<sup>-1</sup> [42], [43]. Wie schon in 2.2 erwähnt, ist das eingelagerte t-Pa ein wichtiger Nachweis für nanokristallinen Diamant, da sich die Spektren einer Graphit- und n-D-Schicht dadurch erheblich unterscheiden. Das eingelagerte t-Pa einer n-D-Schicht ist im Spektrum deutlich zu erkennen, während bei Schichten mit geringem sp<sup>3</sup>-Anteil die graphitischen Merkmale im Spektrum überwiegen [44]. Vergleicht man die gemessenen Spektren mit den Spektren aus der Literatur [43], [45], [46] dann lässt sich eine große Übereinstimmung feststellen. Besonders der t-Pa Peak bei 1170 cm<sup>-1</sup> und die Erhöhung bei 1480 cm<sup>-1</sup> zwischen dem D- und G-Bandpeak, welche ebenfalls dem t-Pa zugeordnet werden können, sind ein Indiz für die Anwesenheit von n-D. Bei höheren Drücken nimmt vor allem der Peak bei 1480 cm<sup>-1</sup> deutlich ab und der breite D-Band Peak wird zunehmend schmaler (siehe Abb. 15). Das Maximum des

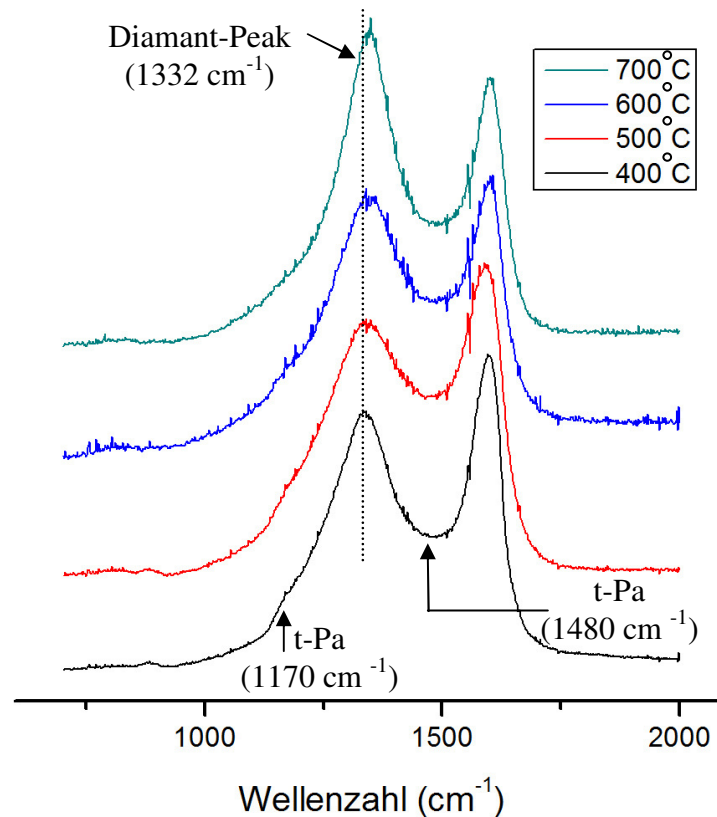
Peaks liegt bei  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Diese Spektren sind atypisch für n-D, da sie nicht mehr die charakteristischen Peaks aufweisen. Deshalb ist davon auszugehen, dass in diesen Schichten der Anteil an nanokristallinem Diamant gering ist. Bei zu geringem Druck erscheint kein Peak bei  $1170\text{ cm}^{-1}$ . Es überwiegen die Merkmale des Graphits im Spektrum. Dies bedeutet, dass die Menge des Wasserstoffs nicht ausreicht, um das Graphit zu ätzen. Somit lagert sich auf dem Substrat eine Schicht aus Graphit und n-D ab. Aus den Raman-Spektren lässt sich schließen, dass sich n-D-Schichten in einem schmalen Druckbereich von ca.  $0,1 - 0,3\text{ mbar}$  erzeugen lassen



**Abb. 15 Entwicklung der Raman-Spektren in Abhängigkeit des Wasserstoffdrucks**

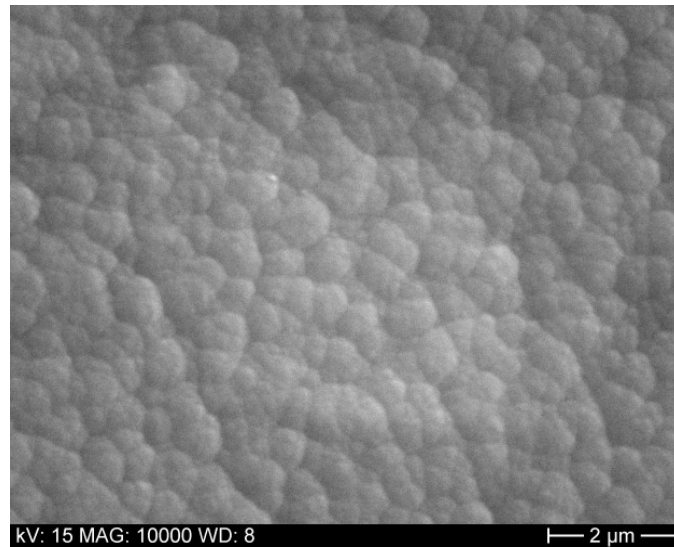
Ähnlich der Entwicklung der Raman-Spektren in Abhängigkeit vom Druck verhalten sich auch die Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abb. 16). Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität des D- und G-Band zu. Deutlich zu sehen ist, dass sich bei höheren Substrattemperaturen die Spitze des D-Band Peaks zu  $1350\text{ cm}^{-1}$  hin verschiebt. Bei einer zu hohen Gesamtenergie der Teilchen, welche sich aus der Energie der Substrattemperatur und der Laserpulsfluenz zusammensetzt, können  $\text{sp}^3$ -Anteile wieder in  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff umgewandelt werden [47], [48]. Unterstützt wird die Aussage durch den

Peak-Shift zu höheren Wellenzahlen und dass der Peak des t-Pa bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  bei höheren Substrattemperaturen nicht mehr im Spektrum auftritt, wodurch wieder die Merkmale des Graphits im Spektrums überwiegen.



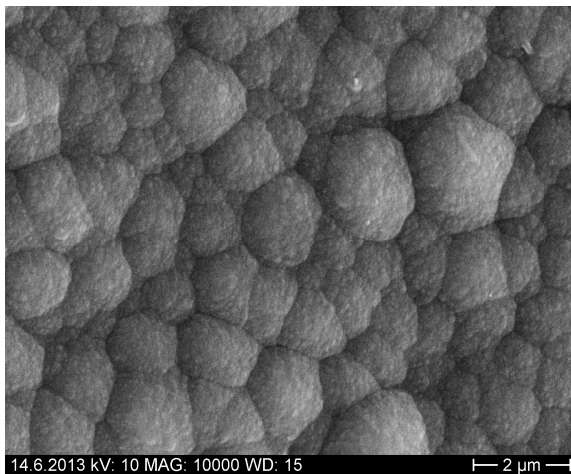
**Abb. 16 Entwicklung der Raman-Spektren in Abhängigkeit der Substrattemperatur**

Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um Schichten aus nanokristallinen Diamanten handelt, sind die Oberflächenmorphologien der einzelnen Schichten. In Abb. 17 ist die Morphologie einer Wasserstoffprobe (0,15 mbar) zu sehen. Deutlich zu sehen sind die „ballas“ bzw. die „Blumenkohlstruktur“, welche vor allem in der Literatur [46], [49], [50], [51] als ein klares Zeichen für n-D angegeben wird. In Abb. 17 zeigen sich die Morphologien der Sauerstoffproben, welcher durch die TEM – Analyse (siehe 4.2) auf nanokristallinen Diamant hinweisen. Ähnlich der Wasserstoffproben zeigen diese auch die typische „Blumenkohlstruktur“. Durch den Vergleich der REM-Bilder und der Raman-Spektren mit bekannten Ergebnissen und der Literatur, ist davon auszugehen, dass sich unter Wasserstoffatmosphäre ebenfalls n-D-Schichten erzeugen lassen.

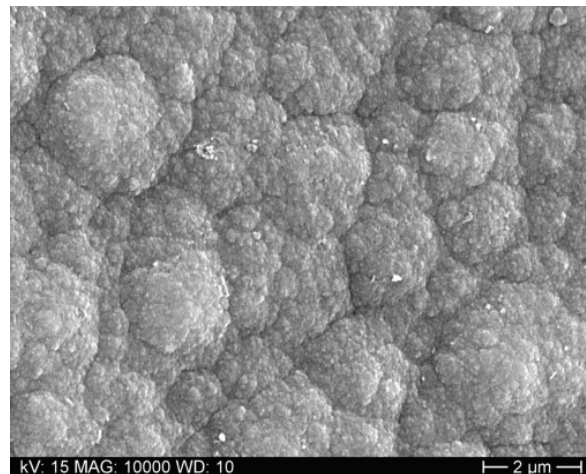


**Abb. 17 Oberflächenmorphologie der erzeugten Schichten bei einem Wasserstoffdruck von 0,15 mbar und einer Substrattemperatur von 500 °C**

$p = 7 \times 10^{-3}$  mbar



$p = 3 \times 10^{-2}$  mbar



**Abb. 18 Oberflächenmorphologie der erzeugten Schichten bei einem Sauerstoffdruck von  $7 \times 10^{-3}$  mbar (links) und  $3 \times 10^{-2}$  mbar (rechts) sowie einer Substrattemperatur von 500 °C**

## 5. Ergebnisse

### 5.1 EELS

Die TEM-Ergebnisse der unter 4.2 erzeugten Schicht machten eine weitere Untersuchung mittels EELS-Verfahren notwendig. Diese Methode soll Aufschluss über die  $sp^3$ - und  $sp^2$  Anteile in der Schicht geben. Obwohl die TEM-Analyse eindeutig auf nanokristallinen Diamant hinweist (siehe Abb. 11), zeigen sowohl das Low-Loss- als auch das Core-Loss EELS-Spektrum charakteristische Merkmale von  $sp^2$  hybridisiertem Kohlenstoff. Typisch dafür ist der  $\pi$ -Peak am Kanteneinsatz des Spektrums (zum Vergleich: siehe Abb. 19 und Abb. 20 in Abschnitt 3.3). Die Form der Spektren deutet auf amorphen Kohlenstoff ( $sp^2$ ) hin. Wie schon in Abschnitt 3.3 erwähnt, kann der Elektronenstrahl zur Erwärmung der Probe führen, wodurch sich der  $sp^3$  hybridisierte Kohlenstoff in  $sp^2$  hybridisierten Kohlenstoff umwandelt. Proben mit geringen  $sp^3$  Anteil sind thermisch instabiler als Proben mit höheren  $sp^3$  Anteilen. Wie schon in den Kapiteln zuvor beschrieben, deuten die untersuchten Proben auf ultrananokristallinen Diamant mit Kristallitgrößen unter 4 nm hin (Nachweis in Abschnitt 4.2). Schichten mit solch geringen Kristalliten besitzen eine hohe Anzahl an Korngrenzen und dementsprechend auch einen hohen Anteil an  $sp^2$ -Bindungen und gegenüber größeren Kristalliten einen geringeren  $sp^3$  Anteil. Deshalb besteht die Möglichkeit der Beeinflussung der Probe durch einen Elektronenstrahl. Aufgrund dessen können die EELS-Spektren, im Zusammenhang mit den Beugungsbildern aus der TEM-Analyse, ebenfalls ein Indiz für ultrananokristallinen Diamant sein.

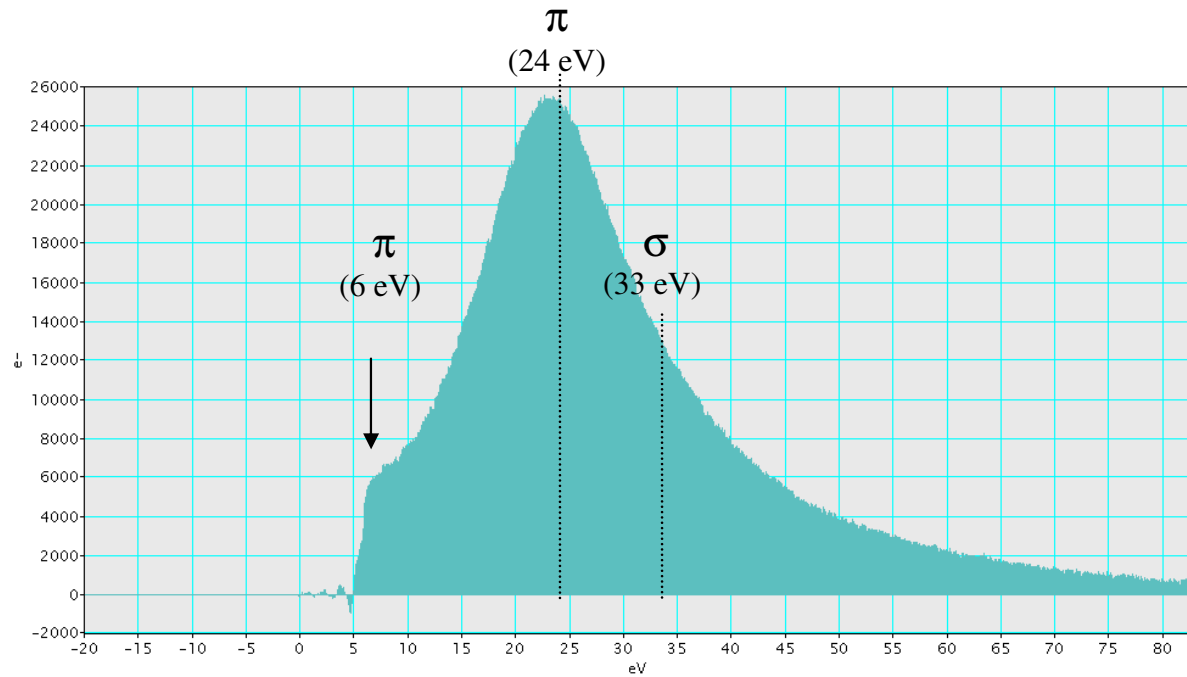


Abb. 19 Low Loss Spektrum der untersuchten Schicht

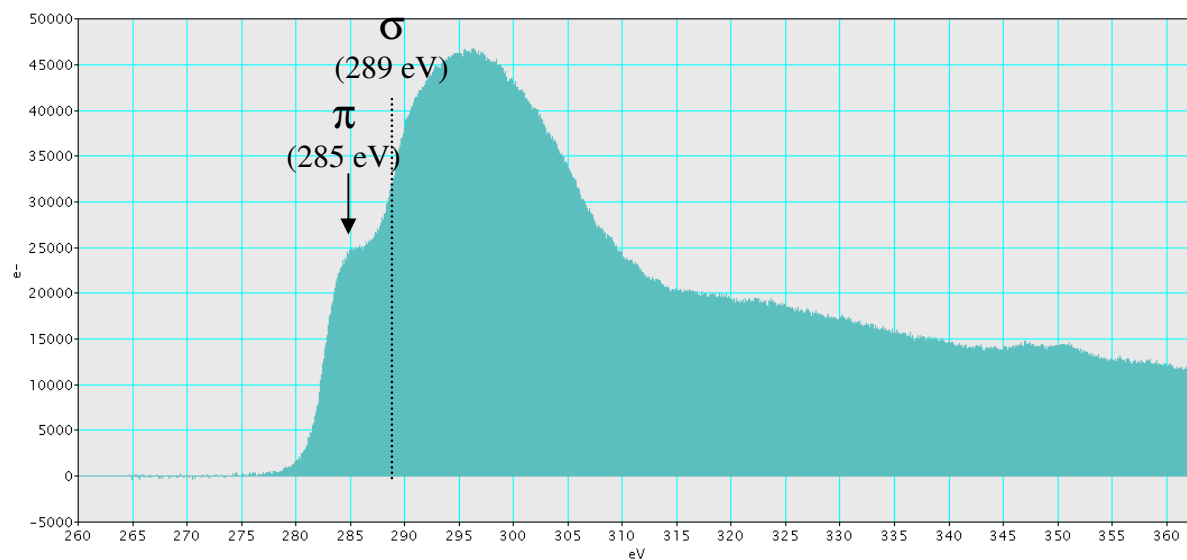


Abb. 20 C 1s Energieverlustkante

## 5.2 Veränderung der Teilchendichte

Die Veränderung der Teilchendichte soll für ein besseres Wachstum der Diamantkristallite sorgen und die Ätzrate des Wasserstoff- bzw. Sauerstoffs modifizieren. Des Weiteren sollen damit die Aufwachsrate beeinflusst werden. So lassen sich mit geringeren Repetitionsraten eine niedrigere Aufwachsrate und mit größeren Fokusflächen eine höhere Aufwachsrate erzielen.

### 5.2.1 Änderung der Repetitionsrate

Die Änderung der Teilchendichte erfolgte zunächst über die Einstellung der Repetitionsrate des Lasers. Dabei wurden die erzeugten Schichten bei den Pulswiederhol frequenzen von 1, 10 und 50 Hz untersucht. In Abb. 21 sind die Raman-Spektren der erzeugten Schichten zu sehen. Deutlich ersichtlich ist der Peak-Shift des D-Band Peaks, welcher sich mit zunehmender Frequenz von ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$  zu  $1333\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Ursache dafür ist der höhere Graphitanteil in der Schicht. Durch die unzureichende Anzahl an Stößen der ablatierten Kohlenstoffionen mit den Wasserstoffatomen werden nicht genügend  $\text{H}_2$ -Atome dissoziiert, die notwendig wären, um einen großen Anteil des  $\text{sp}^2$  Kohlenstoffs zu ätzen. Deshalb überwiegen die Merkmale des Graphits in den Raman-Spektren bei 1 Hz und 10 Hz. Allerdings ist in diesen beiden Spektren auch der t-Pa Peak bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  schwach ausgebildet. Somit bestehen diese Schichten hauptsächlich aus Graphit mit einem geringen Anteil an nanokristallinen Diamant.

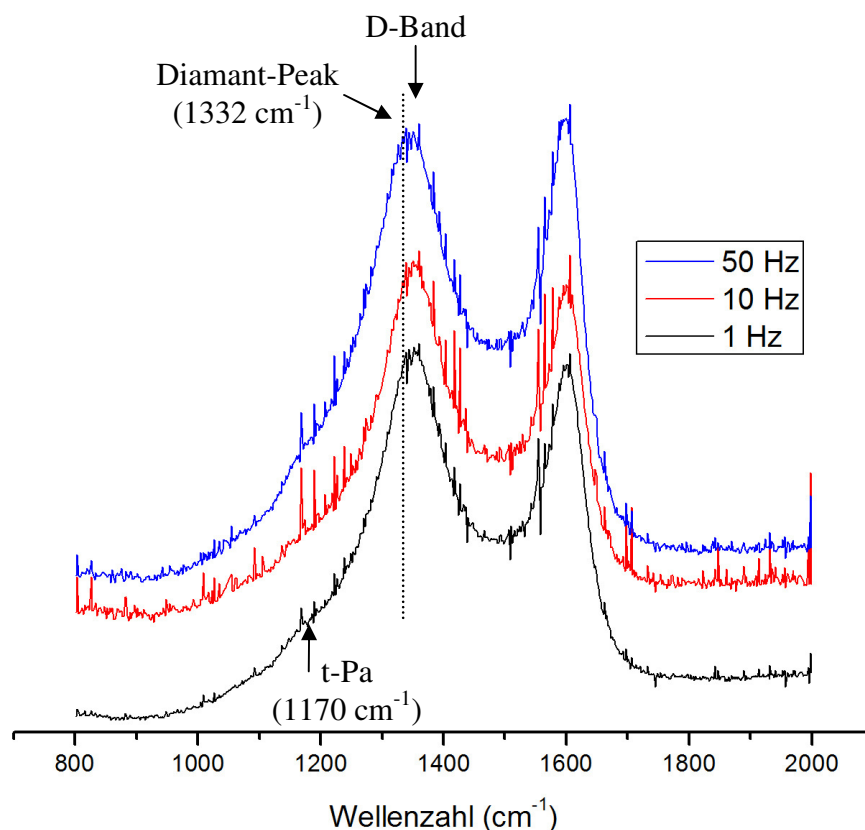


Abb. 21 Raman-Spektren in Abhängigkeit der Repetitionsrate bei einem Wasserstoffdruck von 0,15 mbar und einer Substrattemperatur von  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$



### 5.2.2 Verändern der Fokusfläche

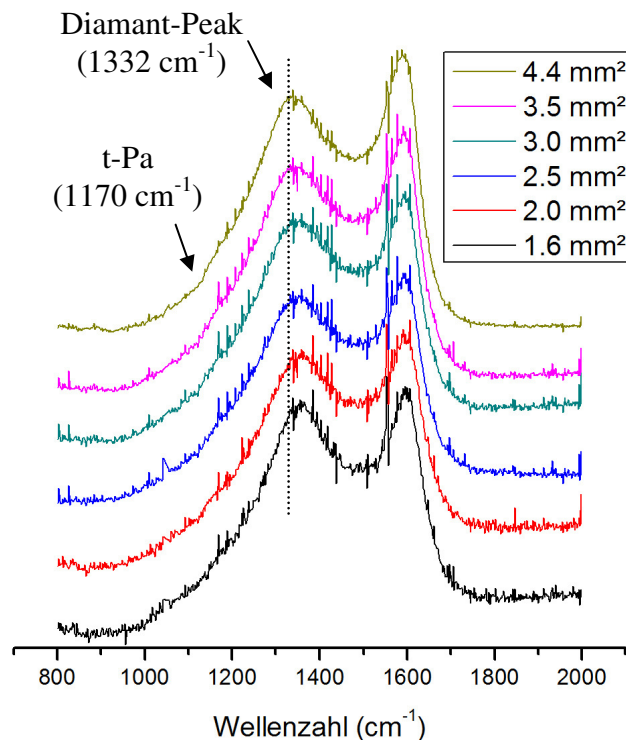
Ein weiterer Versuch zur Änderung der Teilchendichte erfolgte mittels Vergrößerung der Fokusfläche. Bei der gegebenen max. Laserleistung des Excimer-Lasers und einer Fokusfläche von ca. 5 mm<sup>2</sup> lässt sich eine Laserfluenz von maximal 4 J/cm<sup>2</sup> erzeugen. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde bei allen Fokusflächen diese Laserfluenz verwendet. Das weitere Einstellen erfolgte über die Leistungsregelung des Excimer-Lasers und über die Veränderung des Transmissionsgrades des Einkoppelfensters. Die Verkürzung des Target-Substrat-Abstandes auf 2 cm hat zur Folge, dass mehr Kohlenstoffteilchen auf dem Substrat abgeschieden werden. Eine Gravimetrische Untersuchung zeigt, dass das Halbieren des Abstandes zu einer Verdoppelung der abgeschiedenen Masse auf dem Substrat bei konstanten Parametern führt (siehe Tab. 6). Des Weiteren nimmt der prozentuale Anteil der ablatierten Kohlenstoffteilchen zu dem auf den Substrat abgeschieden Kohlenstoffteilchen deutlich zu. Zum Vergleich diente eine Probe mit einem Parametersatz aus den Voruntersuchungen bzw. aus den Abschätzungen, welche mit einer Laserfluenz von 10 J/cm<sup>2</sup>, einem Abstand von 4 cm und einer Fokusfläche von 1,8 mm<sup>2</sup> erzeugt wurde. Der Wasserstoffdruck ist mit 0,15 mbar und die Substrattemperatur mit 500 °C bei allen drei Proben konstant geblieben. Aus der mittleren freien Weglänge geht hervor (siehe 2.3), dass die ablatierten Kohlenstoffione bei 4 cm Abstand und einem Wasserstoffdruck von 0,15 mbar ca. 17 mal mit den Wasserstoffmolekülen kollidieren, bevor sie auf dem Substrat abgeschieden werden. Die Energie der ablatierten Teilchen fällt exponentiell mit der Anzahl der Stöße ab und reicht aus, um bei den ersten 4 Stößen die Wasserstoffmoleküle zu dissoziieren. Durch den starken Abfall der kinetischen Energie von den ablatierten Teilchen treffen diese nur noch mit einer sehr geringen Energie auf dem Substrat auf. Bei einer geringen Laserfluenz von 4 J/cm<sup>2</sup> (Vergleichsprobe 10 J/cm<sup>2</sup>) und einem Target-Substrat-Abstand von 2 cm (Vergleichsprobe 4 cm) kollidieren die ablatierten C-Ionen 8 mal mit einem Wasserstoffmolekül zusammen, wobei schätzungsweise nur die ersten beiden Stöße zur Dissoziation des Moleküls führen. Auch in diesem Versuch kondensieren die Kohlenstoffteilchen mit einer sehr geringen Energie (< 0,5 eV) auf dem Substrat, wodurch die beiden Versuche durchaus vergleichbar sind. Die geringere Dissoziationsrate wird durch eine größere Fokusfläche und der damit verbunden erhöhten Anzahl an ablatierten C-Ionen kompensiert. Aus der untenstehenden Tabelle geht deutlich hervor, dass der Prozentuale Anteil an ablatierten C-Ionen zu den auf den abgeschieden Teilchen mit abnehmenden Abstand und vergrößerter Fokusfläche erheblich zunimmt. Dies lässt die Annahme zu, dass

dadurch die Dichte des  $sp^3$  Kohlenstoffs im Vergleich zu den vorherigen Versuchen erhöht werden konnte. Die Verkürzung des Abstandes machte eine Anpassung der Verfahrswege der Ablenkheit notwendig. Beides führt zu einer inhomogenen Schichtdickenbildung.

| Fluenz               | Zeit   | Fokusfläche         | Abstand | Masse  | Proz. Anteil |
|----------------------|--------|---------------------|---------|--------|--------------|
| 10 J/cm <sup>2</sup> | 30 min | 1,8 mm <sup>2</sup> | 4 cm    | 1,7 mg | 3 %          |
| 4 J/cm <sup>2</sup>  | 30 min | 4 mm <sup>2</sup>   | 4 cm    | 1,9 mg | 5,3 %        |
| 4 J/cm <sup>2</sup>  | 30 min | 4 mm <sup>2</sup>   | 2 cm    | 4,2 mg | 11,7 %       |

**Tab. 6 Gravimetrische Bestimmung der Wasserstoffproben**

Die Raman-Spektren der untersuchten Proben (siehe Abb. 22) zeigen ein Peak-Shift des D-Bandes von  $1350\text{ cm}^{-1}$  zu  $1333\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Fokusfläche. Vor allem der t-Pa Peak taucht nur bei größeren Fokusflächen auf. Grund dafür ist die nicht ausreichende Teilchendichte bei geringeren Fokusflächen bzw. dass nicht genügend Teilchen die Energie haben, um genügend atomaren Wasserstoff zu erzeugen, wodurch weniger  $sp^2$ -Kohlenstoff geätzt werden. Dadurch überwiegen die Merkmale des Graphits bei geringen Fokusflächen bzw. einer geringeren Teilchendichte.



**Abb. 22 Raman-Spektren in Abhängigkeit der Fokusfläche bei einem Wasserstoffdruck von 0,15 mbar und einer Substrattemperatur von 500 °C**

### 5.2.3 Änderung des Target-Substrat-Abstandes

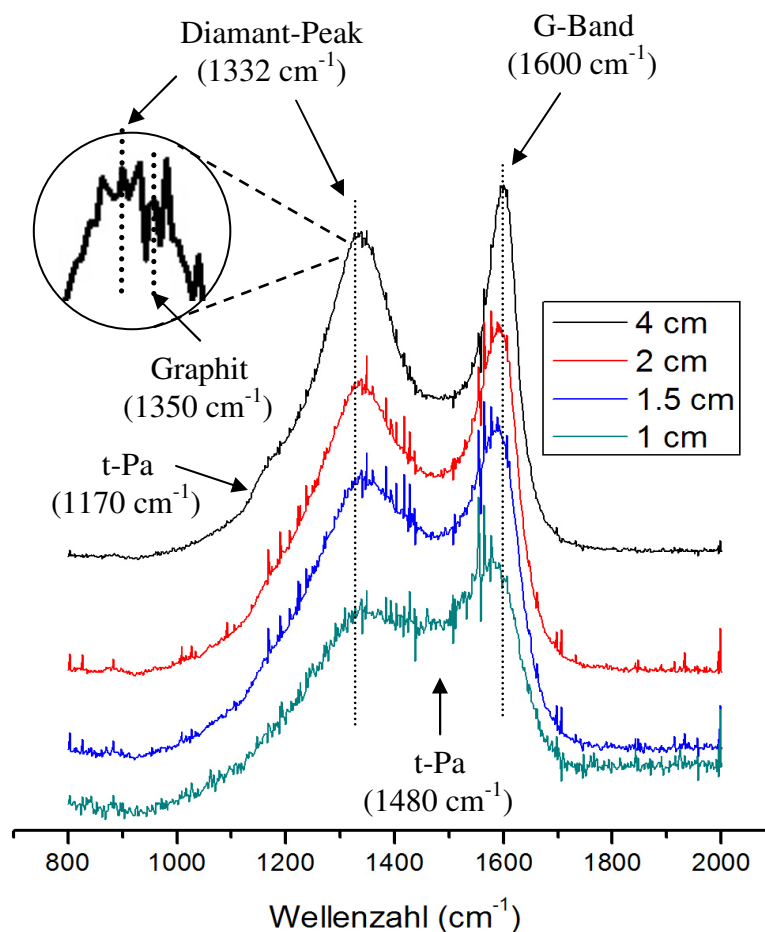
Da die Teilchendichte ein wichtiges Kriterium zur Entwicklung von n-D ist, sind weitere Versuche in Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstandes durchgeführt worden. Auch bei einem geringer werdenden Abstand erhöht sich der prozentuale Anteil der ablatierten Teilchen zu dem auf dem Substrat kondensierten Kohlenstoffteilchen. Dieser Anteil erhöht sich allerdings nicht mehr bei Verringerung des Abstand von 1,5 cm auf 1 cm, was daran liegt, dass mit Verringerung des Abstandes das Maximum der ablatierten Teilchen nicht mehr in der Mitte des Substrates auftritt, sondern sich immer weiter zum Rand des Substrates verschiebt. Die Erhöhung der Teilchendichte verursachte hohe Spannungen in der Schicht, was zu Abplatzungen der Schicht führte. Mit Ausnahme der Schicht bei 4 cm traten bei allen anderen Schichten in Sauerstoff- wie in Wasserstoffatmosphäre Abplatzungen auf. Als Substrat kamen die vorbehandelten Wolfram-Carbid-Substrate und mit einer Silizium-Carbid-Schicht versehene Silizium-Substrate zum Einsatz. Die Abplatzungen der in Wasserstoff erzeugten Schichten fanden zumeist um das Maximum des kondensierten Kohlenstoffs auf dem Substrat statt, während die Abplatzungen der Sauerstoffproben fast die gesamte Schicht betrafen. Bei einem Abstand von 1,0 cm haben die ablatierten Kohlenstoffteilchen in Substratnähe zwar eine geringe Energie ( $\sim 1,5$  eV), diese dürfte dennoch erheblich höher sein als bei einem Abstand von 2 cm. ( $< 0,5$  eV)

| Fluenz              | Zeit   | Fokusfläche       | Abstand | Masse  | Proz. Anteil |
|---------------------|--------|-------------------|---------|--------|--------------|
| 4 J/cm <sup>2</sup> | 30 min | 4 mm <sup>2</sup> | 4 cm    | 1,9 mg | 5,3 %        |
| 4 J/cm <sup>2</sup> | 30 min | 4 mm <sup>2</sup> | 2 cm    | 4,2 mg | 11,7 %       |
| 4 J/cm <sup>2</sup> | 10 min | 4 mm <sup>2</sup> | 1,5 cm  | 2,5 mg | 20,9 %       |
| 4 J/cm <sup>2</sup> | 5 min  | 4 mm <sup>2</sup> | 1 cm    | 1,1 mg | 18,4 %       |

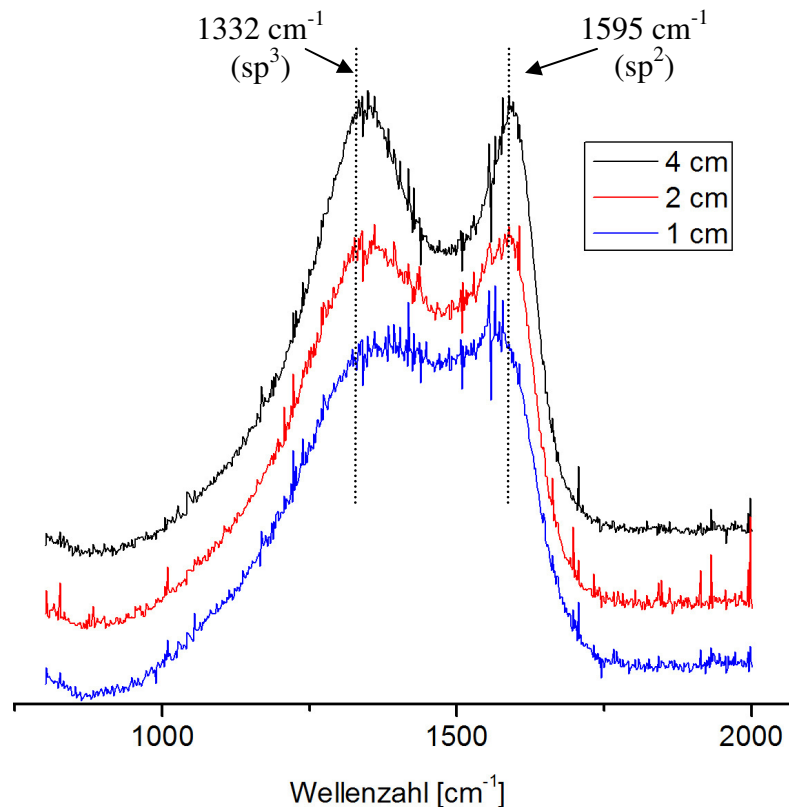
**Tab. 7 Gravimetrische Bestimmung der Wasserstoffproben in Abhängigkeit des Abstandes**

Die Raman-Spektren der erzeugten Schichten sind in Abb. 23 und in Abb. 24 dargestellt. Sehr auffällig sind die Maxima des D-Bandes der einzelnen Spektren von den Wasserstoffproben, welcher bei  $1333\text{ cm}^{-1}$  liegt. Teilchen mit höheren Energie, wie es bei höheren Substrattemperaturen (siehe 4.3) oder bei höheren Laserfluenzen der Fall ist, verursachen einen Peak-Shift des D-Bandes von  $1333\text{ cm}^{-1}$  zu  $1350\text{ cm}^{-1}$  (Graphit). Es kommt zur

Graphitisierung, da die  $sp^3$ -Bindungen in  $sp^2$ -Bindungen bei höheren Teilchenenergien umgewandelt werden [52]. Dies trifft mit geringer werdendem Abstand und damit verbunden erhöhter Teilchenenergie nicht zu. Die erzeugten Schichten zeigen kein für Graphit typisches Spektrum. Die Ausbildung des D-Bandes nimmt bei den Wasserstoffproben wie auch bei den Sauerstoffproben mit größer werdendem Abstand deutlich zu, wodurch auch die Erhöhung des zweiten t-Pa Peaks (nur Wasserstoffproben) bei  $1480 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  zunimmt. Des Weiteren ist bei beiden Gasatmosphären ein deutlicher Peak-Shift des G-Bandes zu erkennen. Das Maximum des G-Bandes verschiebt sich von  $1600 \text{ cm}^{-1}$  zu  $1575 \text{ cm}^{-1}$ . Der für nanokristalline Diamant charakteristische t-Pa-Peak bei den Wasserstoffproben ist mit Ausnahme des 1 cm Abstandes deutlich zu sehen. Sehr auffällig ist dabei der Ansatz einer Peakspitze genau bei  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . Zuvor konnten nur Peakverbreiterungen beobachtet werden [52], welche nachweislich ein Indiz für n-D waren und zudem durch TEM-Analyse bestätigt wurden (siehe 4.2). Der Ansatz einer Peak-Spitze bei  $1332 \text{ cm}^{-1}$  weist auf größere n-D Kristallite im Vergleich zu den Vorversuchen hin (siehe 4.2 und 4.3). Dies veranlasste eine TEM-Analyse dieser Probe, welche über die Kristallitgröße Aufschluss geben soll.

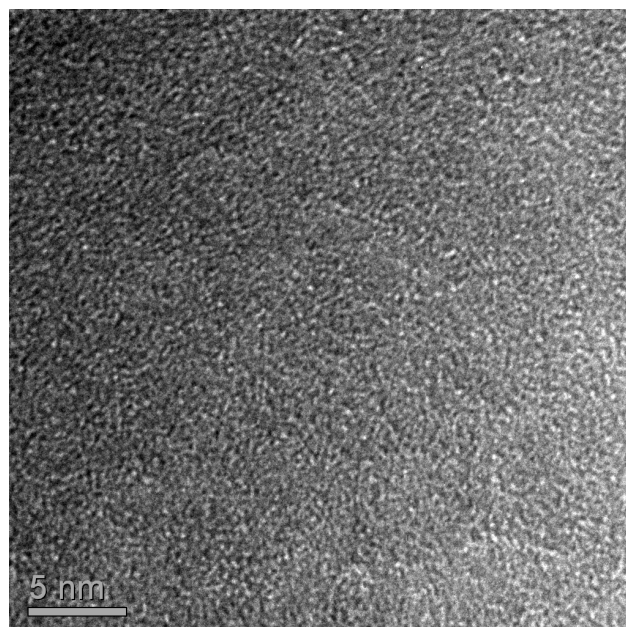


**Abb. 23 Raman-Spektren Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstandes bei einem Wasserstoffdruck von 0,15 mbar, einer Substrattemperatur von  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$**



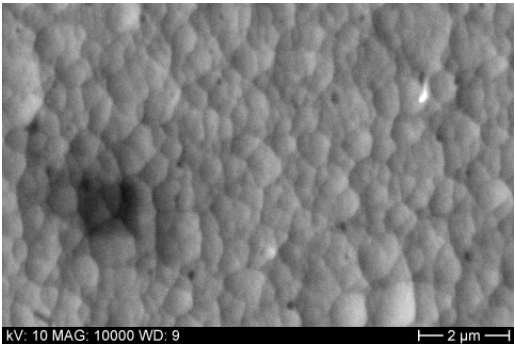
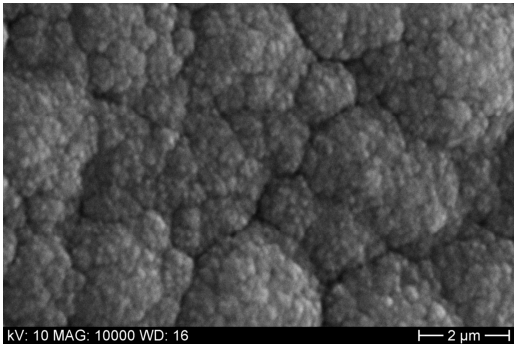
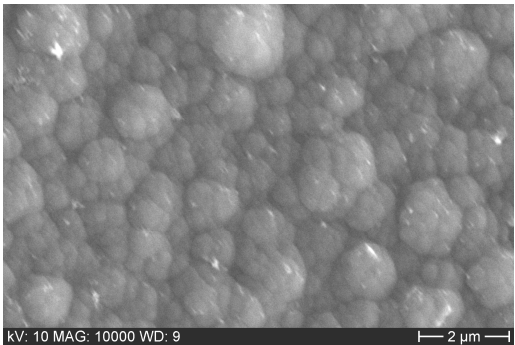
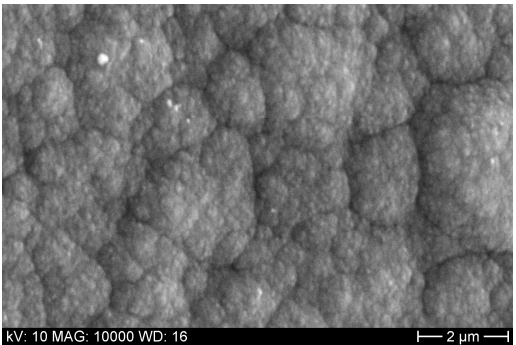
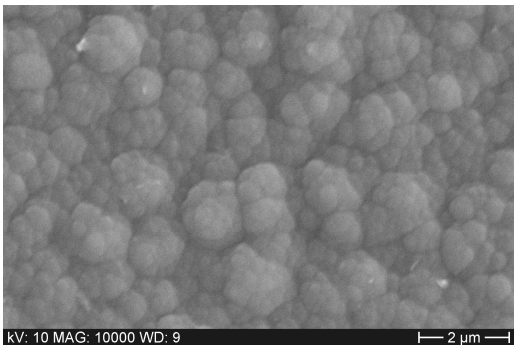
**Abb. 24 Raman-Spektren Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstandes bei einem Sauerstoffdruck von 0,03 mbar, einer Substrattemperatur von 500 °C**

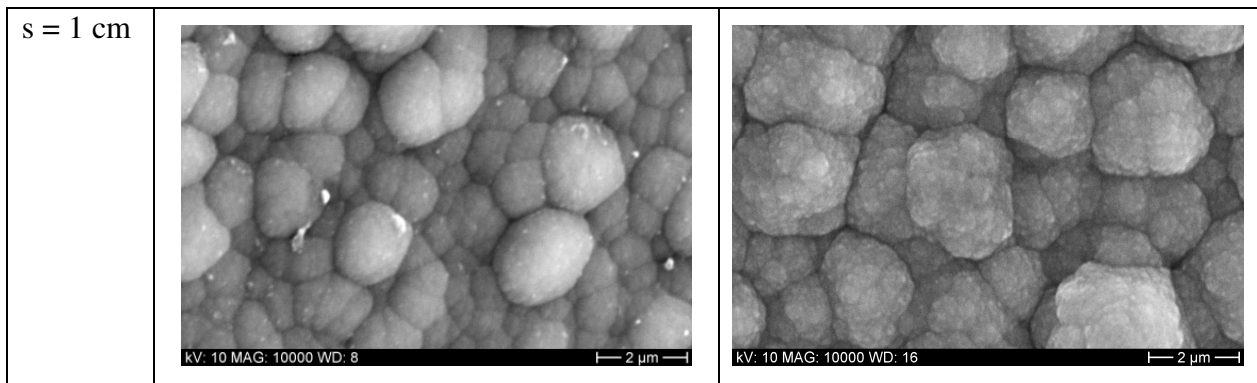
In Abb. 25 ist die HRTEM-Aufnahme der untersuchten Wasserstoffprobe in einem Abstand von 4 cm zu sehen. Überraschenderweise sind keine eindeutigen Strukturen zu beobachten. Die Schicht ist amorph und weist keine Kristallite auf. Ursache dafür könnte der Einfluss der Elektronen sein, welche die Strukturen des nanokristallinen Diamanten zerstören. Mit Zunahme der Bestrahlungsdauer erhitzt sich die Schicht und zerstört die Struktur (siehe 3.3).



**Abb. 25 HRTEM-Aufnahme der Wasserstoffprobe bei einem Abstand von 4 cm**

Das Raman-Spektrum zeigt signifikante Merkmale des n-D's, die HRTEM Aufnahme zeigt allerdings eine amorphe Schicht. Einen weiteren Hinweis über die Bestandteile soll die Untersuchung der Oberflächenmorphologien ergeben. Von allen Abständen der Wasserstoff- und Sauerstoffproben ist mittels REM die Oberflächenmorphologie der jeweiligen Proben erstellt worden (siehe Abb. 26). Die untersuchten Schichten zeigen alle eine eindeutige „Blumenkohlstruktur“ bzw. die typischen „ballas“, welche charakteristisch für n-D sind (siehe 4.2). Mit geringerem Abstand werden die „ballas“ größer. Die Raman-Spektren der Proben zeigen überwiegend Merkmale von n-D, wobei das Spektrum der Probe im Abstand von 1 cm Anzeichen von amorphem Kohlenstoff zeigen (a-C). Typisch für a-C wären in etwa gleiche Intensitäten des G-Bandes, D-Bandes sowie in dem Bereich zwischen den beiden Bändern. Es treten keine getrennten Peaks auf [53].

|            | Wasserstoff   | Sauerstoff   |
|------------|---|--|
| s = 4 cm   |   |   |
| s = 2 cm   |  |  |
| s = 1,5 cm |  |  |



**Abb. 26 Entwicklung der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit des Target-Substrat-Abstandes**

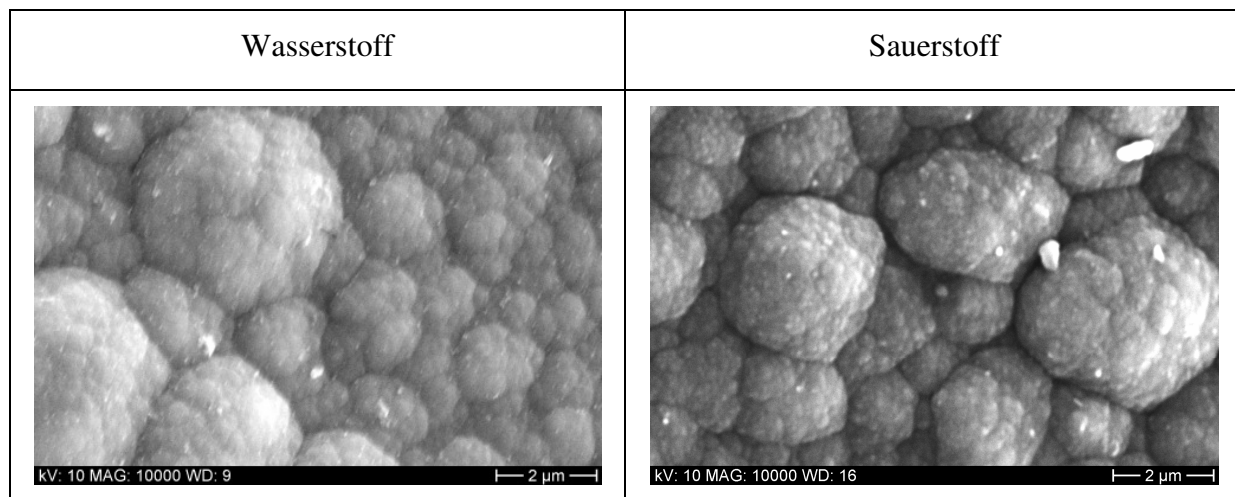
### 5.2.4 Härte und E-Modul Messungen

Besonders auffällig war die deutliche Zunahme der Haftfestigkeit und Härte der Schichten mit Abnahme des Abstandes, bzw. Zunahme der „ballas“ Struktur. Zusätzlich ist noch eine weitere Schicht bei einem Abstand von 1 cm mit einer größeren Fokusfläche von  $5 \text{ mm}^2$  und einer Laserfluenz von ca.  $3,3 \text{ J}$  erzeugt worden. Aufgrund der starken Abplatzungen bei den Sauerstoffproben, aber ähnlichem Verhalten, konnten diese nicht weiter vermessen werden. Der Wasserstoffdruck von  $0,15 \text{ mbar}$  und die Substrattemperatur von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sind wie bei den Versuchen zuvor gleich geblieben. Besonders auffällig waren die gravimetrischen Ergebnisse und die Oberflächenmorphologie dieser Probe. Ein Drittel der ablatierten C-Ione haben zum Schichtwachstum beigetragen. Damit könnte eine deutliche Erhöhung der Teilchendichte erzielt werden.

| Fluenz               | Zeit  | Fokusfläche      | Abstand | Masse  | Proz. Anteil |
|----------------------|-------|------------------|---------|--------|--------------|
| $3,3 \text{ J/cm}^2$ | 8 min | $5 \text{ mm}^2$ | 1 cm    | 3,3 mg | 34,4 %       |

**Tab. 8 Gravimetrische Bestimmung einer Wasserstoffprobe**

In Abb. 27 links ist die Oberflächenmorphologie der erzeugten Schicht abgebildet. Zum Vergleich ist rechts daneben die Morphologie der Sauerstoffprobe bei gleichem Abstand und Fokusfläche abgebildet. Wie bei der Versuchsreihe zuvor sind die „ballas“ mit steigender Teilchendichte größer geworden.

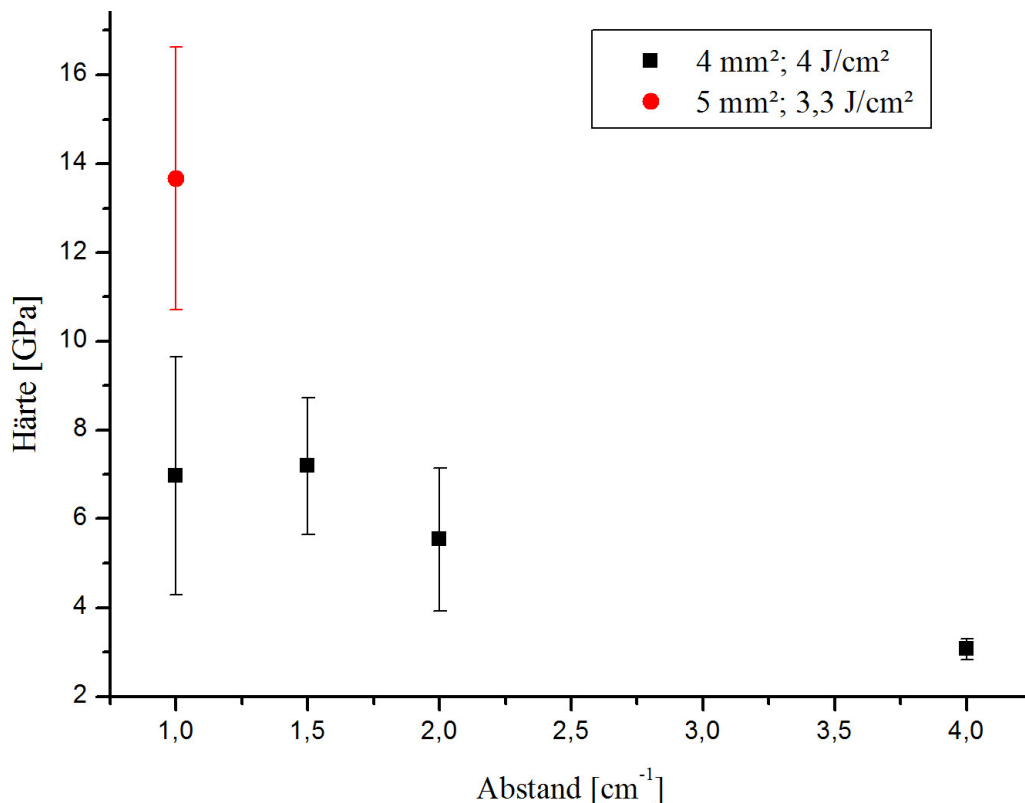


**Abb. 27 Oberflächenmorphologie der erzeugten Schicht bei einem Abstand von 1 cm und einer Laserfluenz von  $3,3 \text{ J/cm}^2$  und Fokusfläche von  $5 \text{ mm}^2$**

Da die Abplatzungen nur um die Maxima der abgeschieden Kohlenstoffteilchen auf dem Substrat zu beobachten waren, konnte eine Härte- und Scratch-Test (siehe nachfolgendes Kapitel) durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in den darunter stehenden Diagrammen aufgeführt. Die Härte- und E-Modulmessung erfolgte mit dem UNAT-M von der Firma Asmec. Bei diesem Gerät wird mit einer vorgegebenen Kraft eine pyramidenförmige Diamantspitze in die Schicht reingedrückt. Aus dem Verlauf der Eindringtiefe und der Eindringtiefe (ca. 10% von der Schichtdicke) selbst lässt sich die Härte und das E-Modul der einzelnen Schichten bestimmen. Die Ergebnisse dieser beiden Größen sind in den Diagrammen Abb. 28 und Abb. 29 dargestellt. Die Härte steigt bei gleichen Prozessparametern von  $3,07 \text{ GPa} \pm 0,23 \text{ GPa}$  auf  $7,19 \text{ GPa} \pm 1,54 \text{ GPa}$  bei einem Abstand von 1,5 cm an. Die Härte der Schicht bei 1 cm Abstand ist geringfügig kleiner als bei 1,5 cm. Vergleicht man die dazugehörige Tabelle (siehe Tab. 7) der gravimetrischen Bestimmungen, dann lässt sich feststellen, dass die Schicht mit dem größten prozentualen Anteil der abgeschiedenen C-Teilchen auch die größte Härte aufweist. Unter Verwendung einer größeren Fokusfläche von  $5 \text{ mm}^2$  und einem Abstand von 1 cm konnte eine deutliche Steigerung der Härte auf  $13,67 \text{ GPa} \pm 2,95 \text{ GPa}$  erzielt werden. Die Schicht mit der größten Härte zeigt in der Oberflächenmorphologie (Abb. 27 ) die größten „ballas“ und weist mit über 34 % den größten Anteil an schichtbildendem Kohlenstoff auf. Die Raman-Spektren deuten aber auf keine größeren Diamantkristallite hin. Die erhöhte Härte kann dadurch zustande kommen, dass die hohe Anzahl an C-Teilchen es nicht schafft, sich in der kurzen Zeit über thermische Migrationsprozesse in einen geordneten Zustand anzuordnen. Die Kohlenstoffteilchen gehen in einen ungeordneten, amorphen Zustand über. Dies könnte auch



erklären, warum die Raman-Spektren Anzeichen von einer amorphen Schicht aufweisen und dass die inneren Spannungen mit abnehmendem Abstand zunehmen.



**Abb. 28 Härte der erzeugten Schichten in Abhängigkeit des Abstandes**

Ähnlich der Härte ist der Verlauf des E-Moduls der Schichten. Allerdings hat das E-Modul bei gleichen Prozessparametern (schwarze Punkte) den größten Wert bei einem Abstand von 1cm. Die Werte des E-Modul steigen von 27,7 GPa  $\pm$  2,1 GPa (4 cm) auf 68,6 GPa  $\pm$  28,7 GPa (1 cm). Die Schicht, welche mit einer Fokusfläche von 5mm<sup>2</sup> erzeugt wurde, hat wie bei der Härtemessung den größten E-Modul Wert (101 GPa  $\pm$  18,9 GPa). Des Weiteren ähneln sich die Verläufe der Härte und des E-Moduls in Abhängigkeit vom Abstand. Steigt die Härte der Schicht steigt auch das E-Modul der Schicht. Beides sind kein Indiz dafür, dass es sich um n-D handelt. Schichten aus amorphem Kohlenstoff lassen sich mit einer Härte von bis zu 80 GPa erzeugen. Mikrokristalliner Diamant besitzt eine Härte genau wie „bulk“ Diamant von bis zu 100 GPa. Die Härte des Diamanten ist abhängig von der Größe der Kristallite, dem Anteil amorphen Kohlenstoffs (sp<sup>2</sup>), der Wasserstoffkonzentration sowie der Oberflächenmorphologie (siehe 2.1.2).

Vergleicht man weiterhin die Werte der Härte und des E-Moduls mit den dazugehörigen Raman-Spektren, ist deutlich zu erkennen, dass der Peak-Shift des G-Bandes im direkten Zusammenhang mit diesen Werten steht. Mit zunehmender Härte und größer werdendem E-Modul verschiebt sich der D-Band zu geringeren Wellenzahlen. Aus der Literatur geht hervor,

dass Peak-Shifts vor allem durch innere Spannungen hervorgerufen werden [54], [55]. Die inneren Spannungen verursachen eine Veränderung der „Federkonstante“ der Atombindungen; dadurch ändert sich die Phononenfrequenz (Gitterschwingungen), was zum Peak-Shift in den Raman-Spektrum führt.

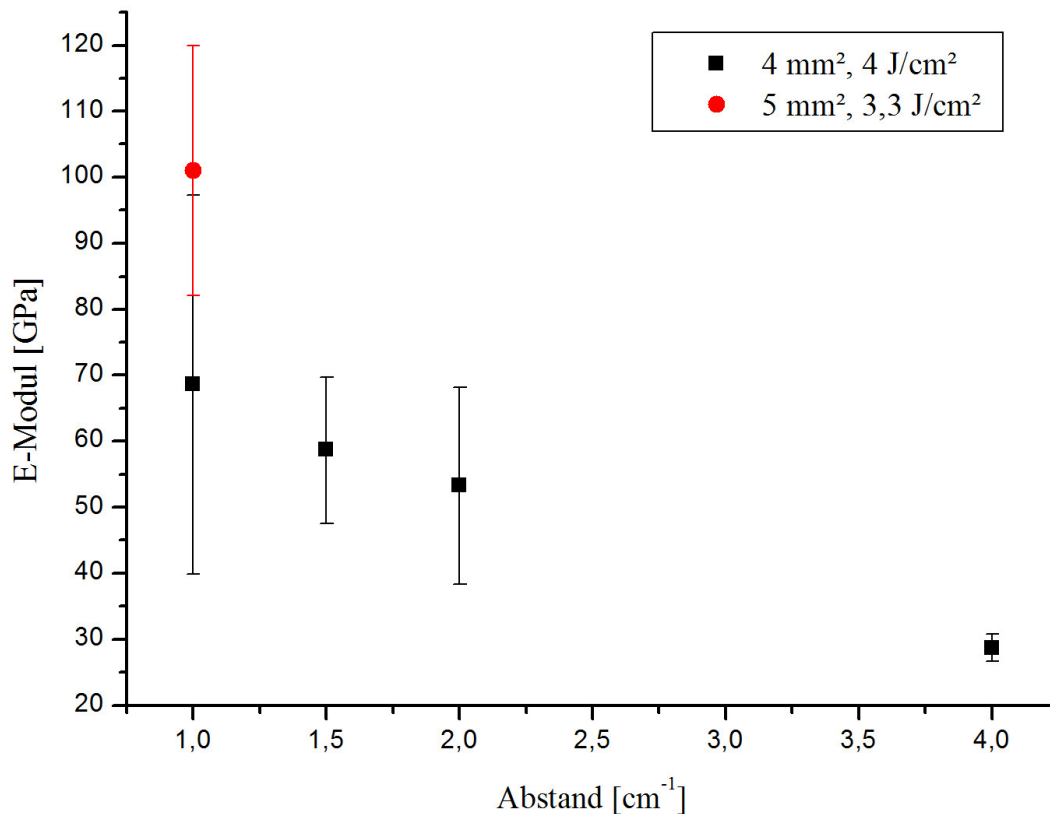
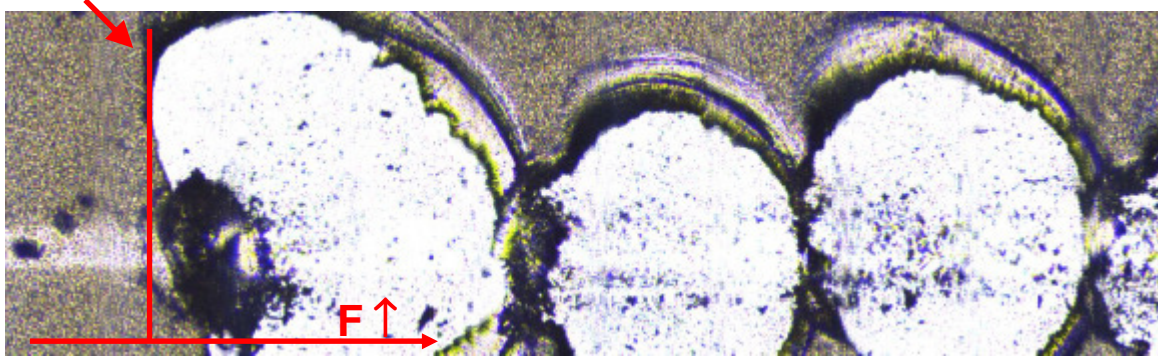


Abb. 29 E-Modul der erzeugten Schichten in Abhängigkeit vom Abstand

### 5.2.5 Bestimmung der Haftfestigkeit mittels Ritztest

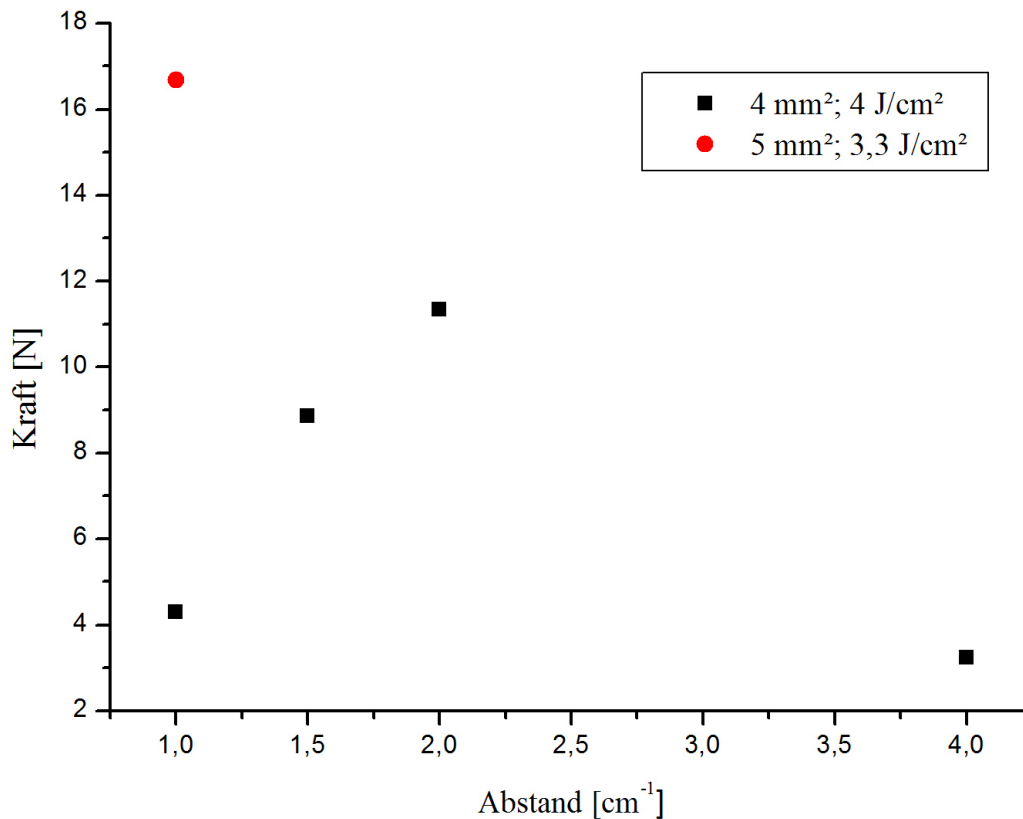
Der Ritztest erfolgte mittels Revetest von CSM Instrument. Dabei wird eine Diamantspitze mit Spitzenradius 200  $\mu\text{m}$  kontinuierlich mit steigender Kraft bis auf 20 N über eine Strecke von 10 mm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 2,6 mm/min über die Oberfläche gezogen. Die Aufnahme der Werte (kritische Last) erfolgte an dem Punkt, an dem es zum Versagen der Schicht kam. Bei allen vier Schichten ist ein schollenartiges Abplatzen der Schicht zu erkennen (siehe Abb. 30), welches untypisch für amorphe Schichten ist. Die Art der Abplatzungen sind ein Indiz für harte kristalline Schichten. Des Weiteren sprechen die Abplatzungen für ein adhäsives Schichtversagen, welches durch die Verdrängungsbewegung aufbauenden Druckspannungsfelder vor dem Prüfkörper in der Schicht entsteht [56].

Messung  
der Kraft



**Abb. 30 Schollenartiges Abplatzen durch Ritztest beispielhaft für alle Schichten**

Das darunter stehende Diagramm (Abb. 31) zeigt die aufgenommenen Messwerte des Ritztests. Unter gleichen Prozessparametern (schwarze Punkte) steigt die Haftfestigkeit von 3,2 N (4 cm) auf 11,3 N (2 cm) an. Anschließend fällt die Haftfestigkeit mit abnehmendem Target-Substrat-Abstand auf 4,3 N. Gegenüber der Härte und des E-Moduls liegt unter gleichen Prozessparametern die höchste Haftfestigkeit bei einem Abstand von 2 cm. Eine deutliche Steigerung der Haftfestigkeit auf 16,7 N konnte durch eine erhöhte Fokusfläche von 5 mm<sup>2</sup> (roter Punkt) erzielt werden. Ähnlich der Härte und des E-Moduls konnte die höchste Haftfestigkeit bei einer Fokusfläche von 5 mm<sup>2</sup> bei einem Abstand von 1 cm erzeugt werden.



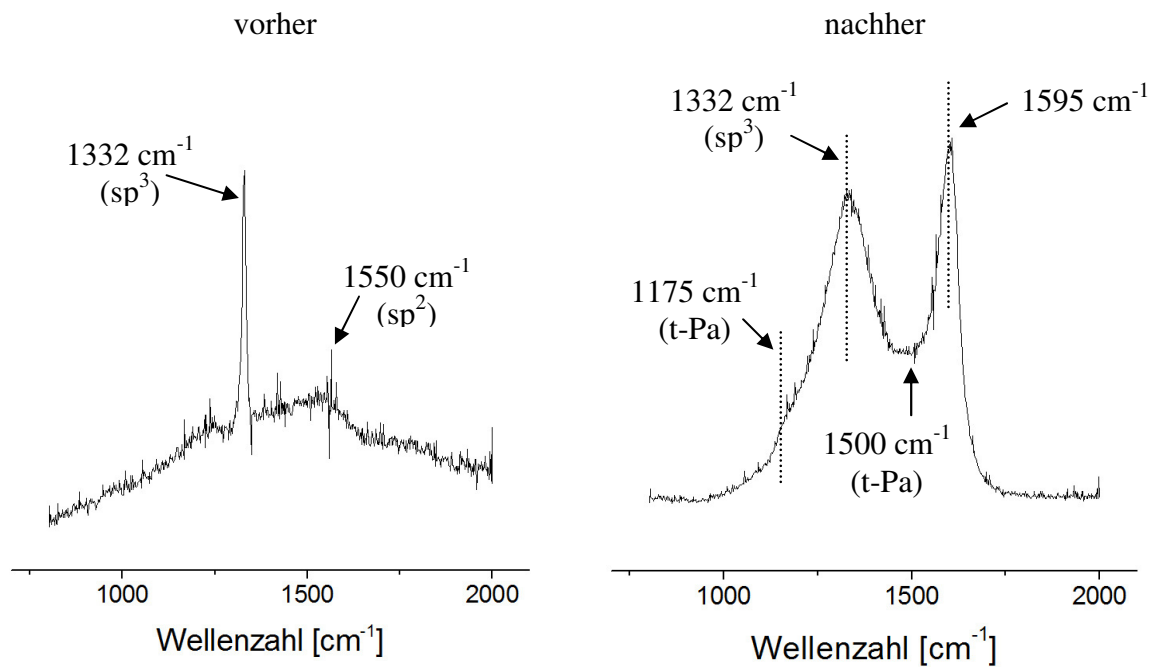
**Abb. 31 Haftfestigkeit der Schichten auf WC in Abhängigkeit des Abstandes**

### 5.3 Verwendung von NCD- und MCD-Schichten als Subschichten

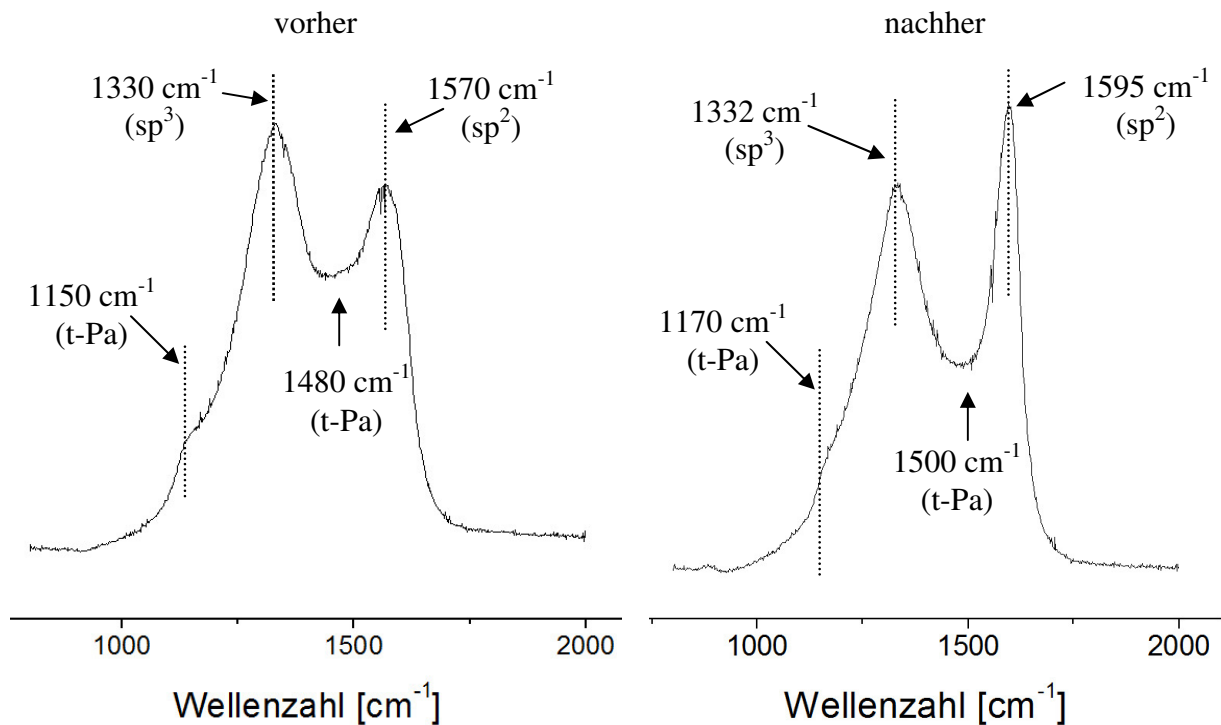
Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, dass es nur möglich war, Ultrananokristalline Diamantschichten (UNCD-Schichten) zu erzeugen. Unter Verwendung von nanokristallinen Diamant- (NCD) und mikrokristallinen Diamantschichten (MCD) als Subschichten, bereitgestellt vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST), sollen die UNCD in ihrer Kristallitgröße anwachsen. Das Aufbringen der MCD- und NCD-Schichten auf einem Siliziumsubstrat erfolgte mittels CVD-Verfahren. Auf der linken Seite in Abb. 32 und Abb. 33 sind die Raman-Spektren dieser Schichten dargestellt. Wie schon in 3.1 erwähnt, ist der scharfe Peak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für eine MCD-Schicht (siehe Abb. 32 links) mit Kristallitgrößen im Bereich von 300 nm. Die Fraunhofer NCD Schicht (siehe Abb. 33 links) zeigt im Spektrum deutliche t-Pa Peaks bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  und  $1150\text{ cm}^{-1}$  und den charakteristischen D-Peak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  sowie den G-Peak bei  $1570\text{ cm}^{-1}$ . Solch ein Spektrum ist markant für Kristallitgrößen im Größenbereich von 10 - 50 nm.

Die Erzeugung der darauf aufgetragenen Schichten erfolgte bei einem Wasserstoffsdruck von 0,15 mbar, einer Substrattemperatur von  $500\text{ °C}$ , einem Fokusdurchmesser von ca.  $3,3\text{ mm}^2$ , einer Laserfluenz von ca.  $5\text{ J/cm}^2$  und einer Repetitionsrate von 50 Hz. Die abgeschiedenen

Schichten zeigen einen deutlichen t-Pa Peak bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  und einen schwach ausgeprägten bei  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Obwohl auf unterschiedlichen Subschichten abgeschieden, weisen die Raman-Spektren keine Unterschiede auf. Beide Spektren zeigen Merkmale einer ultrananokristallinen Diamantschicht. Somit war es nicht möglich mit unterschiedlichen kristallinen Diamant-Subschichten die Größe der aufwachsenden Diamantkristallite zu beeinflussen. Der Grund dafür könnte sein, dass die nur nanoskalige großen Kristallite zu klein für die vorgegeben Gitterstrukturen der Subschichten sind, um epitaktisch aufzuwachsen.

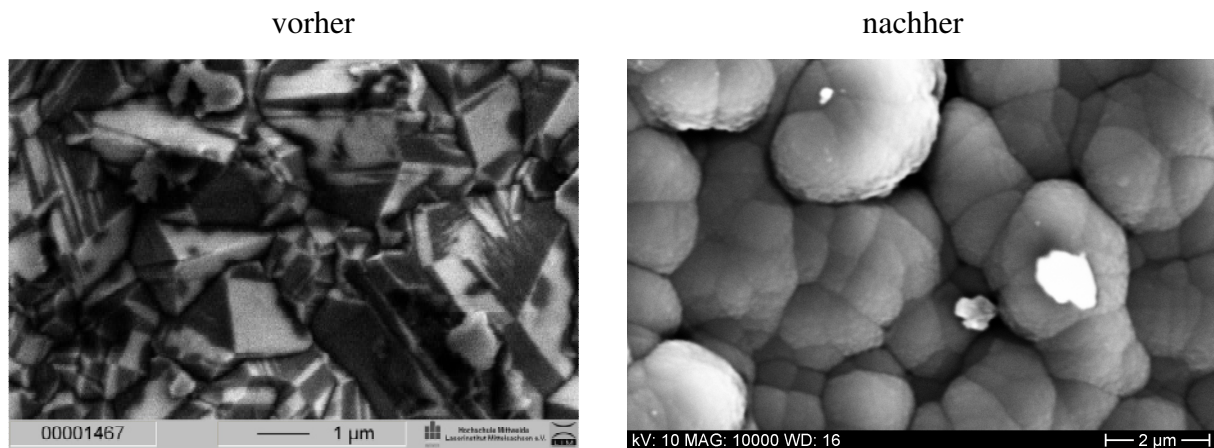


**Abb. 32 links das Spektrum der MCD-Schicht vom Fraunhofer Institut und rechts das Spektrum der darauf erzeugten Schicht**

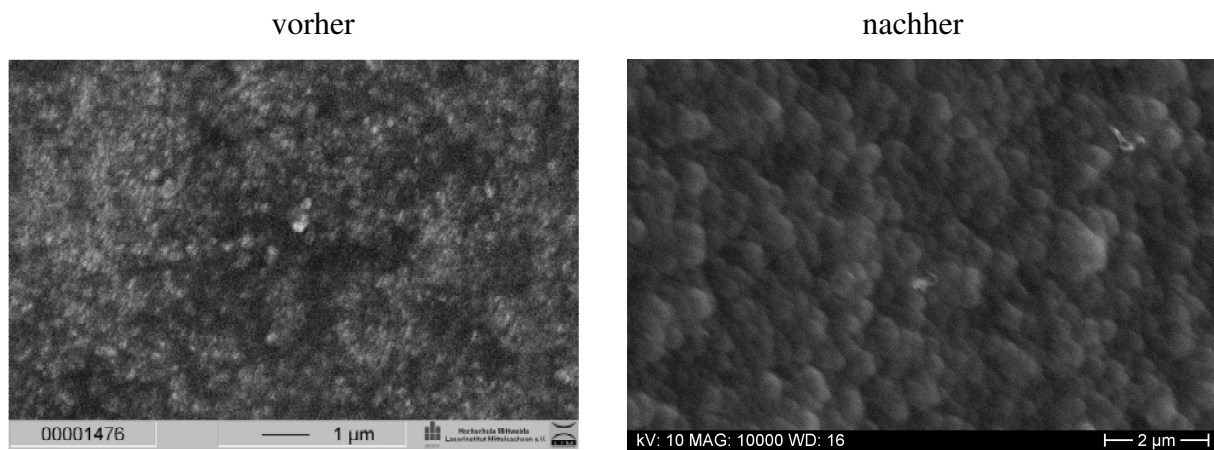


**Abb. 33 links das Spektrum der NCD-Schicht vom Fraunhofer Institut und rechts das Spektrum der darauf erzeugten Schicht**

Die Oberflächenmorphologien der Subschichten und darauf aufgewachsenen Schichten sind im Vergleich Abb. 34 und Abb. 35 dargestellt. Signifikant für mikrokristalline Diamantschichten sind die einzelnen Kristallite welche in Abb. 34 links gut zu erkennen sind. Dagegen deutet die nanokristalline Subschicht auf eine feinkristalline Morphologie hin. Die erzeugten Schichten zeigen beide die zu erwartende (nach Beurteilung der Raman-Spektren) „Blumenkohlstruktur“. Die deutlich herausstehenden „ballas“ auf der MCD-Schicht gegenüber der NCD-Subschicht entsteht ausschließlich durch höhere Oberflächenrauheit verursacht durch die mikrokristalline Struktur. Die REM-Bilder verdeutlichen noch einmal, dass die aufgewachsene Schicht keine Ähnlichkeit mit der darunterliegenden Subschicht besitzt.



**Abb. 34 REM-Bilder der Oberflächenmorphologie der MCD-Subschicht (links) und der darauf erzeugten Schicht (rechts)**



**Abb. 35 REM-Bilder der Oberflächenmorphologie der NCD-Subschicht (links) und der darauf erzeugten Schicht (rechts)**

Das Aufwachsen von nanokristallinen Diamantschichten auf abgeschiedenen Wasserstoff terminierten NCD- bzw. MCD-Schichten war unter Sauerstoffatmosphäre nicht möglich. Der atomare Sauerstoff hatte eine größere Affinität zu dem Wasserstoff in der Substratschicht als zu den Kohlenstoff. Dadurch wird die Subschicht geätzt, wodurch keine weiteren Kohlenstoffverbindungen epitaktisch aufwachsen können. Dies erfolgt solange, bis die Subschicht komplett vom Silizium-Substrat abgetragen wurde. Erst dann ist ein Aufwachsen einer ultrananokristallinen Diamantschicht wieder möglich.

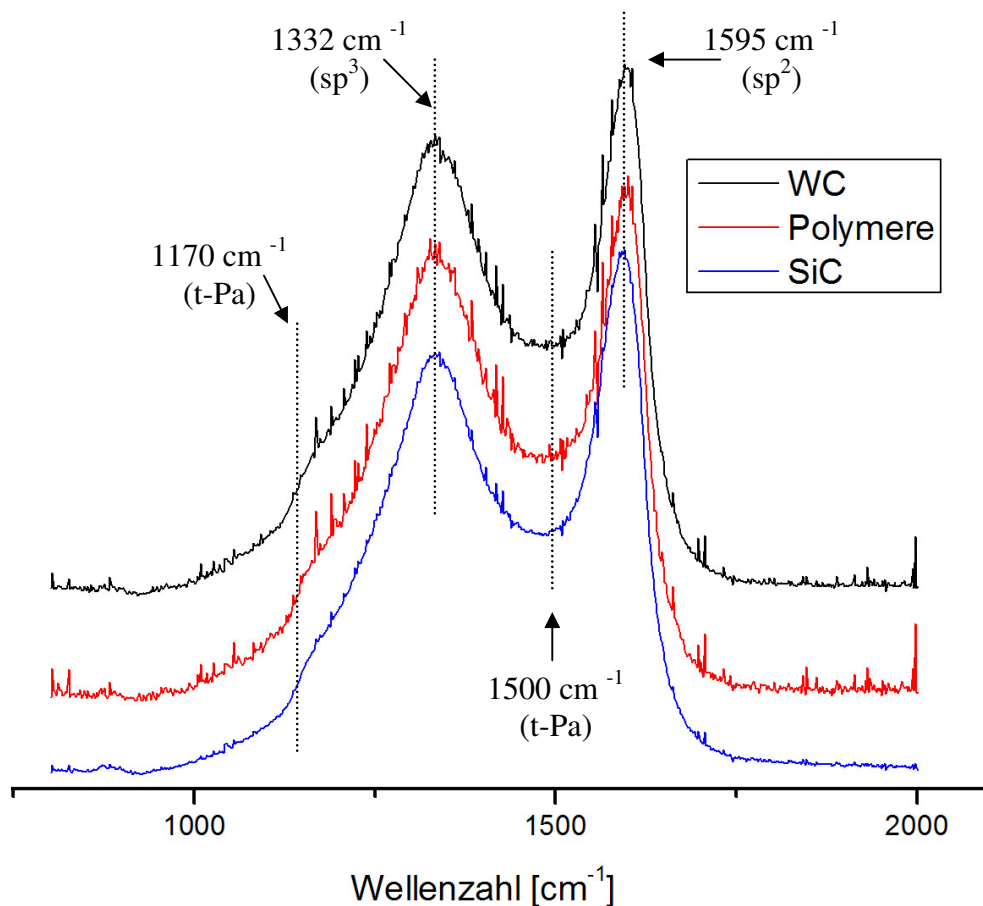
## 5.4 Bekeimung der Substrate und Subschichten mittels nanokristalliner Diamantsuspension

Die Präparation der Substrate in den Versuchen zuvor erfolgte mit einer Diamantsuspension (250 ct/l) aus einem Gemisch von 50 nm und 3  $\mu\text{m}$  großen Partikeln, welche im Verhältnis 1:1 in Isopropanol vermischt wurden. Die in diesem Abschnitt dargestellte Versuchsreihe befasst sich mit der Vorbehandlung der Substrate bzw. Subschichten mittels Diamantsuspension mit Partikelgrößen  $< 10\text{ nm}$ . Die Bekeimung der Substrate mit der selbst hergestellten Suspension (0,2 g nD-Pulver in 500 ml Isopropanol) erfolgte unter Verwendung eines Ultraschallbades.

Untersucht wurden die präparierten Wolframcarbidsubstrate (WC-Substrat), Siliziumcarbid (SiC) aufgebracht auf WC-Substrat als Subschicht und ein Polymere ebenfalls auf einem WC-Substrat abgeschieden. Das Aufbringen einer 200 nm dicken SiC-Subschicht erfolgte zuvor mittels Ablation von einem SiC-Target durch einen Excimer-Laser ( $10\text{ J/cm}^2$ ,  $t = 3\text{ min}$ ). Das Polymere wurde ähnlich der Abscheidung nanokristalliner Diamantschichten auf einem WC bei einem Wasserstoffdruck von 0,15 mbar, einer Laserfluenz von  $5\text{ J/cm}^2$  und einer Substrattemperatur von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  erzeugt. Das Polymere verbessert die Nukleation und das Diamantwachstum bei niedrigeren Temperaturen ( $T < 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) wie in dem Bericht [57] gezeigt werden konnte.

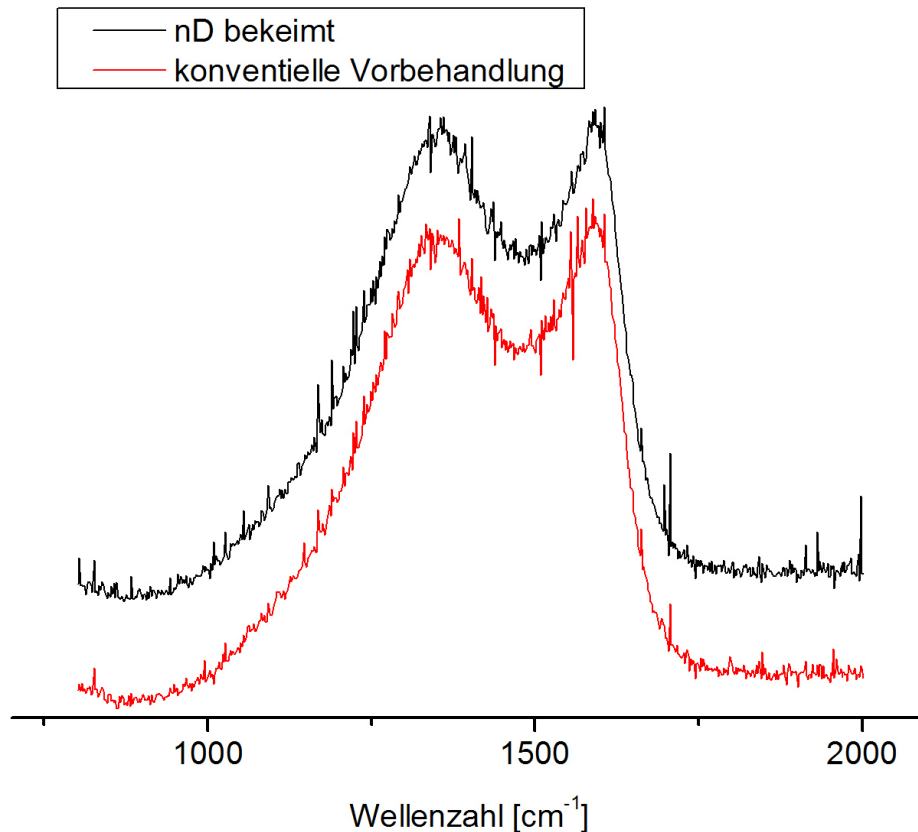
In Abb. 36 sind die Raman-Spektren der erzeugten Schichten auf dem jeweiligen Substrat bzw. Subschichten dargestellt. Alle drei Schichten zeigen ein identisches Raman-Spektrum, welche auf ultrananokristallinen Diamant hinweisen (siehe Abschnitt 3.1, 4.3 und 5.3). Es gibt keine Unterschiede in den Intensitäten bzw. Wellenzahlen bei den typischen Peaks von t-Pa bei  $1470\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  sowie von ultrananokristallinen Diamant bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  und  $1595\text{ cm}^{-1}$ . Weder das Polymere noch die Vorbehandlung mit der nanokristallinen Diamantsuspension deuten in den Raman-Spektren auf Anzeichen hin, dass die Kristallite gegenüber den anderen Versuchsreihen angewachsen sind.





**Abb. 36 Raman-Spektren der erzeugten Schichten (in Wasserstoffatmosphäre) auf unterschiedliche Substrate bzw. Haftschichten präpariert mit nanokristallinen Diamantsuspension (Partikelgröße < 10 nm)**

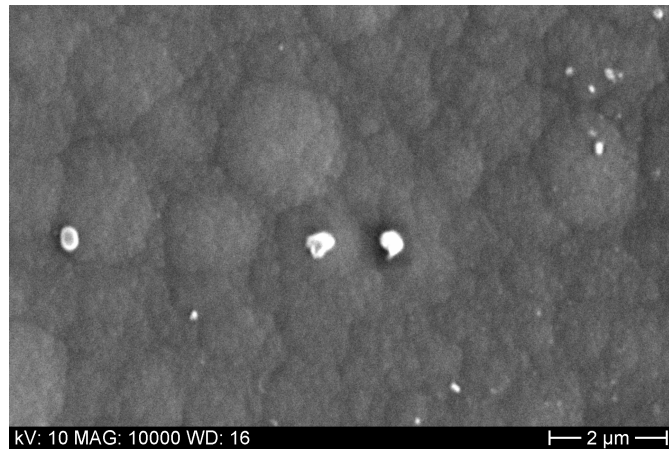
Ähnlich der Ergebnisse in Wasserstoffatmosphäre ist das Resultat in der Sauerstoffatmosphäre, welche in Abb. 37 dargestellt sind. Zu sehen ist das Raman-Spektrum einer Schicht, welche zuvor mit der konventionellen Diamantsuspension vorbehandelt wurde im Vergleich zu einem Spektrum, vorbehandelt mit der nanokristallinen Diamantsuspension.



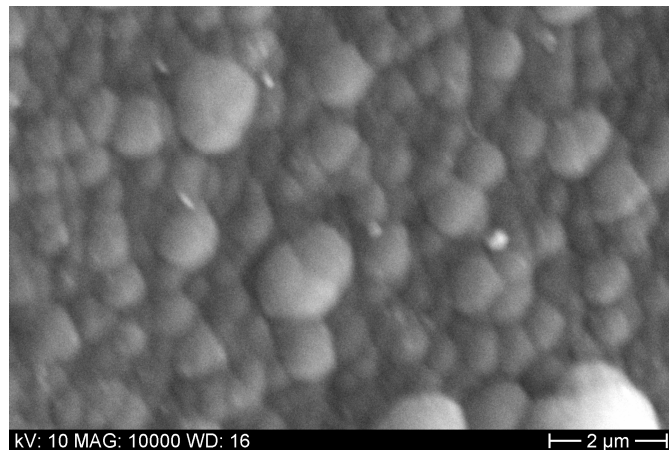
**Abb. 37 Raman -Spektrum der erzeugten Schicht (in Sauerstoffatmosphäre) auf WC präpariert mit nanokristalliner Diamantsuspension (Partikelgröße < 10 nm) im Vergleich mit konventioneller Vorbehandlung**

Die dazugehörigen Oberflächenmorphologien sind in Abb. 38 dargestellt. Alle drei REM-Bilder zeigen die für UNCD signifikante „Blumenkohlstruktur“. Damit bestätigen die Oberflächenmorphologien die Aussage der Raman-Spektren, dass es sich bei den abgeschiedenen Schichten um UNCD handelt. Einziger Unterschied zwischen den verschiedenen Subschichten ist das Herausstehen der sogenannten „ballas“, welches auf die Rauheit der Subschichten zurückzuführen ist.

Polymere



Wolframcarbid



Siliziumcarbid

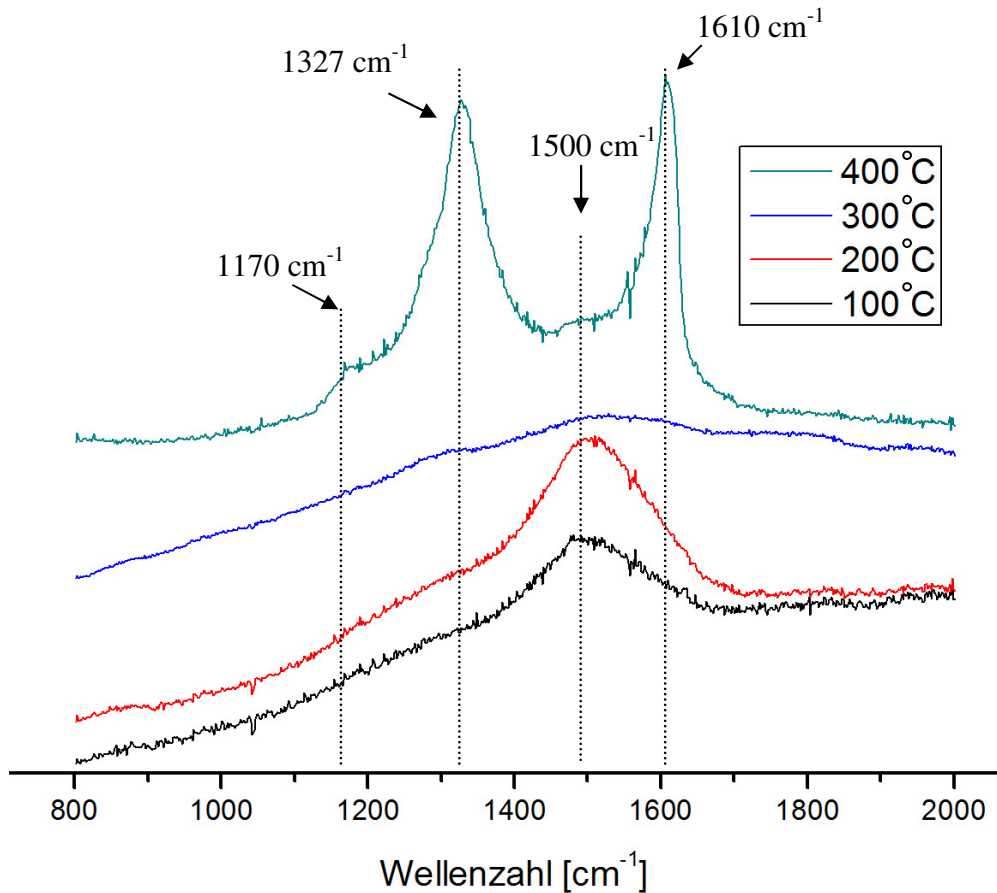


**Abb. 38 Oberflächenmorphologien der UNCD-Schichten auf unterschiedlichen Subschichten im Vergleich**

## 5.5 Einsatz eines Filaments

Der Einsatz eines Filamentes soll die Ätzrate des Wasserstoffs erhöhen. Als Filament kam ein Wolframdraht zum Einsatz, welcher ca. 1 cm unterhalb des Substrates positioniert wurde. Durch Anlegen einer Spannung am Wolframdraht wird ein Strom induziert, wodurch sich das Filament erwärmt. Die abgegebene Wärmestrahlung (Photon) fördert die Spaltung von Wasserstoff, so dass sich die Anzahl der atomaren Wasserstoffatome im Vergleich zu den herkömmlichen Versuchen erhöht. Die Erhöhung der Temperatur des Filamentes erfolgte über die Regelung des Stromflusses. Mit steigender Temperatur erhöht sich der Einfluss des Filamentes auf die Dissoziationsrate vom Wasserstoff. Die abgestrahlte Wärme beeinflusste des Weiteren auch die Substrattemperatur, so dass die Durchführung der ersten Versuche in Abhängigkeit von der Substrattemperatur erfolgte, welche ausschließlich nur durch die Wärmestrahlung des Filamentes zustande kam. Die Abscheidung der Schichten erfolgte unter den gleichen Parametern wie im Kapitel zuvor. Bei der Erwärmung des Substrates von ca. 500 °C (Filament:  $U = 4 \text{ V}$ ,  $I = 22 \text{ A}$ ) konnte keine Schichtabscheidung beobachtet werden. Das zeigt, dass sich die Ätzrate wesentlich erhöht hat, da sich zuvor unter gleichen Parametern, aber ohne Einsatz eines Filaments, eine Schicht erzeugen ließ. Die Ätzrate des atomaren Wasserstoffs war so hoch, dass sich auf dem Substrat keine Diamantschichten abscheiden ließen. Mit der Erwärmung des Substrates auf 400 °C (Filament:  $U = 3 \text{ V}$ ,  $I = 16 \text{ A}$ ) war der erste Ansatz einer Schicht bzw. die Bildung von Inseln auf dem Substrat zu erkennen. Das Spektrum in Abb. 39 dargestellt, zeigt typische Merkmale von „glassy Carbon“. (siehe zum Vergleich [33] Abb. 2). Charakteristisch dafür sind der scharfe G- und D-Peak und die geringe Intensität der Peaks bei  $1470\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$  [42]. Die visuelle Betrachtung der erzeugten Schichten bei 100 °C, 200 °C und 300 °C lässt aufgrund ihrer Form und ihres Aussehens auf ein Polymere schließen. Des Weiteren lassen sich die Schichten mittels Raman-Spektroskopie nur mit geringer Integrationszeit und Laserleistung analysieren, was ebenfalls ein Indiz für ein Polymere ist. Die Spektren der Schichten zeigen neben den Merkmalen von Polymere auch vereinzelt Anzeichen von tetragonalen amorphen Kohlenstoff (ta-C) [58]. So zeigt besonders die Schicht bei 200 °C mit einem breiten Peak bei ca.  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ein typisches Spektrum für ta-C. Dies entsteht hauptsächlich bei der Abscheidung von geringen Temperaturen. Durch den Einsatz eines Filamentes und ohne Verwendung eines Substrat-Heizers konnte man nur die Wachstumsrate beeinflussen. Des Weiteren weisen die erzeugten Schichten keine typischen Merkmale von n-D auf. Die

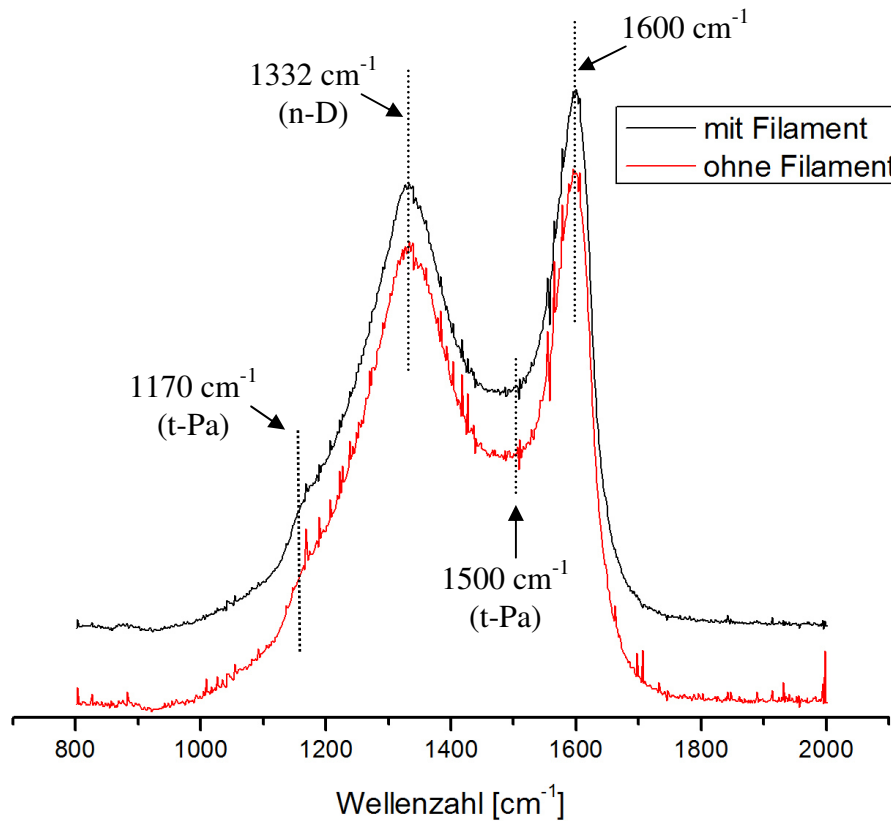
einzelnen Schichten besaßen nur charakteristischen Raman-Spektren von „glassy Carbon“, Polymere und ta-C.



**Abb. 39** Spektrum der erzeugten Schichten unter Einsatzes eines Filamentes

Da die erzeugte Schicht bei 200 °C einen Ansatz von ta-C zeigt, welches bei niedrigen Temperaturen entsteht, wurde diese Schicht unter gleichen Bedingungen nur mit dem Zusatz des Heizers nochmals abgeschieden. Zuerst wurde das Filament eingeschaltet, wodurch die Temperatur des Substrates auf 200 °C anstieg. Durch Zuschaltung des Heizers erwärmte sich das Substrat auf 500 °C. Das Raman-Spektrum dieser erzeugten Schicht ist in Abb. 40 dargestellt. Vergleicht man die Spektren mit und ohne Filament bei gleichen Prozessparametern miteinander, dann lassen sich keine Unterschiede in den Intensitäten der Peaks und in der Form des Spektrums erkennen. Einzig die Aufwachsrate ist unterschiedlich. Ohne Filament betrug die Aufwachsrate ca. 18 µm/h während die Aufwachsrate mit Filament bei ca. 3 µm/h lag. Mittels Filament kann die Ätzrate gesteigert werden, allerdings hatte dies keinen Einfluss auf die Struktur bzw. die Kristallitgröße der aufwachsenden Schicht. Vermutlich werden ohne Filament schon alle  $sp^2$ -Anteile vor dem Kondensieren der  $sp^3$ -Verbindungen auf dem Substrat geätzt. Die charakteristischen Merkmale des  $sp^2$ -Anteils

entstehen vermutlich dadurch, weil sich an den Oberflächen der UNCD immer wieder  $sp^2$  gebundener Wasserstoff anlagert bzw. durch die hohe Anzahl an Korngrenzen automatisch  $sp^2$  bildet. Dies lässt sich nicht durch eine höhere Ätzrate beeinflussen. Die an den Korngrenzen gebildeten  $sp^2$ -Anteile lassen sich nur durch größere Kristallite vermeiden, wodurch die Anzahl der Korngrenzen erheblich vermindert wird [59], [60].



**Abb. 40 Raman-Spektren der erzeugten Schicht mit Heizer (500 °C) und der Unterstützung eines Filamentes (200 °C)**

## 5.6 Betrachtung des $H_2/C$ Verhältnis – Die Methoden PLD und CVD im Vergleich

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick über das Verhältnis des Wasserstoffs zum Kohlenstoff des kommerziell angewandten CVD-Verfahren gegenüber dem untersuchten PLD-Verfahren geben. Bei der CVD-Methode wird ein Gasgemisch bestehend aus 99% Wasserstoff und 1% Methan verwendet. Das Verhältnis von Wasserstoffatomen zu den Kohlenstoffatomen beträgt ca. 100:1. Mit diesem Verhältnis werden besonders mikrokristalline Schichten erzeugt. Forschungsberichte zeigen, dass mit Abnahme des

Wasserstoffgehalts ( $< 20\%$ ) sowie unter Zunahme von Argon die Möglichkeit besteht, nanokristalline Diamantschichten zu erzeugen. Die Kristallitgröße sinkt dabei mit Abnahme des Wasserstoffgehalts. Bei einem Wasserstoffgehalt von 1% und kleiner können sogar ultrananokristalline Diamantschichten abgeschieden werden [61]. In diesem Bereich der Kristallitgröße befinden sich die gezeigten Ergebnisse, welche mittels PLD erreicht werden konnten.

Unter Annahme, dass sich die ablatierten Kohlenstoffteilchen in einem trapezförmigen Volumen zwischen Target und Substrat befinden, lässt sich eine Teilchendichte für die C-Ione ermitteln. Bei einem Target-Substrat-Abstand von 4 cm und einer Fleckgröße von ca.  $4 \text{ mm}^2$  und unter Annahme eines trapezförmigen Volumens lässt sich ein Volumen von  $550 \text{ mm}^3$  abschätzen (Berechnung aus rechteckiger Fokusfläche und Ausbreitung des Plasmas). Zur Vereinfachung wird die Teilchendichte nur für einen Puls berechnet. Mittels Gravimetrie konnte die ablatierte Masse pro Puls auf  $0,4 \text{ }\mu\text{g}$  bestimmt werden. Dies entspricht in etwa  $2 \times 10^{16}$  C-Ione. Unter Berücksichtigung des Volumens ergibt sich eine Teilchendichte des Kohlenstoffs von etwa  $3,6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Bei einem Wasserstoffdruck von 0,15 mbar und einer Temperatur von 300 K beträgt die Teilchendichte des Wasserstoffs im Rezipienten in etwa bei  $3,6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ . Der Vergleich der Teilchendichten zeigt, dass die Kohlenstoffdichte zehn Mal höher ist als die des Sauerstoffs. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff ist gegenüber dem CVD-Verfahren genau umgekehrt. Dies könnte ein Grund sein, warum es mit dem PLD Verfahren nicht möglich ist, die Kristallite in ihrer Größe anwachsen zu lassen. Die Möglichkeit der Änderung des Verhältnisses lässt sich beim PLD-Verfahren kaum beeinflussen. Zu einem führt ein höherer Wasserstoffdruck zur Bildung von „glassy Carbon“ (siehe 4.3 Abb. 15) auf dem Substrat und zum anderen ist eine gewisse Kohlenstoffdichte notwendig, um genügend atomaren Wasserstoff zu generieren. Bei einer zu geringen Fokusfläche bzw. niedrigeren Repetitionsrate bildet sich eine Graphitschicht (siehe 5.4 Abb. 21 und Abb. 22) auf dem Substrat aus.

## 6. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Untersuchung von ultranano-/ nanokristallinen Diamantschichten. Besonderes Augenmerk lag dabei auf dem Anwachsen der in Voruntersuchungen erzeugten UNCD. Untersucht wurde die Kristallitgröße in Abhängigkeit der Teilchendichte, eines Filamentes sowie durch die Verwendung von MCD und NCD Subschichten und einer nanokristallinen Diamantsuspension.

Einer Verringerung der Teilchendichte durch die Senkung der Repetitionsrate führte aufgrund der geringen Stoßrate zur Bildung einer Graphitschicht. Ähnliche Ergebnisse wurden mit geringeren Fokusflächen erzielt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine gewisse Anzahl an C-Ionen ablatiert werden müssen, um eine ausreichend hohe Anzahl an atomaren Wasserstoff bzw. Sauerstoff zu erzeugen, um genügend  $sp^2$  Kohlenstoff zu ätzen. Die beiden Versuche haben gezeigt, dass eine gewisse Teilchendichte notwendig ist, um ultrananokristalline Diamantschichten zu erzeugen. Eine Verringerung des Abstandes sowie Vergrößerung der Fokusfläche führt zu einer erhöhten Teilchendichte von C-Ionen. Dies führt zu einer erheblichen Steigerung der Härte und Haftfestigkeit, aber auch zu erhöhten Abplatzungen der Schicht vom Substrat. Die Erhöhungen sind nicht die Auswirkungen von größeren Diamantkristalliten, sondern die Folgen einer Amorphisierung des  $sp^3$  hybridisierten Kohlenstoffs. Durch die erhöhte Anzahl an  $sp^3$  gebundenen Kohlenstoff am Substrat bleibt diesen Teilchen nicht genügend Zeit, um sich durch thermische Migrationsprozesse in einem geordneten Zustand anzuordnen. Der  $sp^3$  gebundene Kohlenstoff geht in einen ungeordneten, amorphen Zustand über. Ein Indiz dafür sind die Raman-Spektren, welche Anzeichen von amorphem Kohlenstoff aufzeigen.

Durch Einsatz eines Filamentes konnte die Ätzrate des Wasserstoffs erhöht werden. Allerdings führt dies nicht zur Bildung größerer Diamantkristallite. Lediglich die Aufwachsrate konnte mit einem Filament beeinflusst werden.

Die Verwendung von wasserstoffterminierten mikrokristallinen und nanokristallinen Diamantschichten sollte das Wachstum der Kristallite anregen, indem sie epitaktisch auf den Subschichten aufwachsen. Der  $sp^3$  Kohlenstoff lässt sich auf Grund ihrer geringen Größe nicht durch die Subschichten beeinflussen. Die erzeugten Schichten hatten dieselben Merkmale wie auf Wolframcarbid- oder Siliziumsubstraten.

Eine weitere Versuchsreihe befasste sich mit der Vorbehandlung der Substrate mit einer nanokristallinen Diamantsuspension (Partikelgröße  $< 10$  nm). Auch dies führte zu keinem



Anwachsen der Kristalle. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Bekeimung auf einem Polymer, einer SiC-Haftschrift oder auf dem Wolframcarbidsubstrat bzw. Siliziumsubstrat erfolgte. Es konnten keine Änderungen der aufgetragenen Schicht gegenüber der konventionellen Vorbehandlung erzeugt werden. Die erzeugten Schichten kamen nicht über das Stadium der ultrananokristallinen Diamanten hinaus.

Ein Vergleich mit dem CVD Verfahren zeigt, dass bei dieser Methode das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff in etwa bei 100:1 liegt. Damit lassen sich vor allem mikrokristalline Diamantschichten erzeugen. Durch Verringerung des Wasserstoffanteils können nanokristalline Diamantschichten abgeschieden werden. Erst bei einem sehr geringen Anteil von Wasserstoff lässt sich mit dem CVD Verfahren UNCD Schichten erzeugen. Eine Abschätzung beim PLD Verfahren zeigt, dass das Wasserstoff/ Kohlenstoff Verhältnis bei 1:10 liegt. Es liegen also wesentlich mehr Kohlenstoff- als Wasserstoffatome im Vergleich zum CVD Verfahren vor. Dies könnte ein Grund sein, dass es mit der PLD-Methode nicht möglich ist, nanokristalline Schichten mit Kristallitgrößen  $> 10$  nm zu erzeugen.

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 31.09.2014

---

David Haldan

## Literaturverzeichnis

- [1] PSD BLADE, Nanokristalline Diamant-Schichtsysteme für neue Werkzeuggenerationen und Mikrosysteme 08.12.2009 Branchendialog “NanoEngineering”, Dr. André Flöter, GFD Gesellschaft für Diamantprodukte mbH
- [2] Laserpulsabscheidung und Untersuchung und Untersuchung von Nanokristallinen Diamantschichten, Dipl. Ing. Hagen Grüttner
- [3] Lehrbuch der anorganischen Chemie, Holleman; Wiberg, 101 Auflage, de Gruyter, 1995
- [4] [http://www.akoci.uni-hannover.de/ak-duddeck/pdf/pdf-allg-chem/Teil%20%20\\_%20-Bindungskonzepte%20-%20Kohlenstoffverbindungen.pdf](http://www.akoci.uni-hannover.de/ak-duddeck/pdf/pdf-allg-chem/Teil%20%20_%20-Bindungskonzepte%20-%20Kohlenstoffverbindungen.pdf)
- [5] Neue Kohlenstoffmaterialien – Eine Einführung, Anke Krüger, 1 Auflage 2007, Teubner Verlag
- [6] Carbon Nanotubes – Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Herstellungsprozess Herstellungsprozess Andreas Albrecht, Jens Welzel 22. Januar 2009
- [7] Diamond & Related Materials 18 (2009) 927–930, Grain size dependent mechanical properties of nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD, M. Wiora, K. Brühne, A. Flöter, P. Gluche, T.M. Willey, S.O. Kucheyev, A.W. Van Buuren, A.V. Hamza, J. Biener, H.-J. Fecht
- [8] Effects of grain size and temperature on mechanical and failure properties of ultrananocrystalline diamond, Diamond & Related Materials 20 (2011) 1303–1309, Z.D. Sha, P.S. Branicio, V. Sorkin, Q.X. Pei, Y.W. Zhang
- [9] Significance of grain and grain boundary characteristics of ultrananocrystalline diamond films and tribological properties, Surface & Coatings Technology 232 (2013) 75–87, K.J. Sankaran, N. Kumar, S. Dash, H.C. Chen, A.K. Tyagi, N.H. Tai, I.N. Lin
- [10] VDI-RICHTLINIEN, Kohlenstoffschichten, Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften, VDI 2840, 2004
- [11] The fabrication of nanocrystalline diamond films using hot filament CVD, Diamond and Related Materials 13 (2004) 6–13 0925-9635/04, T. Wang, H.W. Xin, Z.M. Zhang, Y.B. Dai, H.S. Shen
- [12] Nanocrystalline diamond growth on different substrates, ScienceDirect - Thin Solid Films 515 (2006) 1005–1010 W. Kulisch, C. Popov, V. Vorlicek, P.N. Gibson, G. Favaro

- [13] Die Bedeutung der Matrix bei nanokristallinen Diamantschichten, Nicolas Wöhrle und Volker Buck, AG Dünnschichttechnologie, Universität Duisburg-Essen, Duisburg und CeNIDE
- [14] NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS, Annu. Rev. Mater. Sci. 1999. 29:211–59, Dieter M. Gruen
- [15] The structure and reactivity of nanoscale diamond - Journal of Materials Chemistry 2008 A. Krüger,
- [16] A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, V. L. Kuznetsov, D. V. Vyalikh, M. V. Poyguin, Eur. Phys. J. D 2005, 34, 157-160.
- [17] <http://www.chemie.de/lexikon/Kohlenstoff.html>
- [18] [http://de.wikipedia.org/wiki/Kohlenstoff#mediaviewer/Datei:Eight\\_Allotropes\\_of\\_Carbon.png](http://de.wikipedia.org/wiki/Kohlenstoff#mediaviewer/Datei:Eight_Allotropes_of_Carbon.png), Eight Allotropes of Carbon Created by Michael Ströck (mstroeck) - Created by Michael Ströck (mstroeck)
- [19] Intelligente Schichtentwicklung mit dem Excimerlaser, Ralph Delmdahl und Bernd Schey coherent
- [20] Diamond and Related Materials 13 (2004) 622–626 – „Consideration of diamond film growth on various orientation substrates of diamond in oxygen and hydrogen atmospheres by reactive pulsed laser deposition“, Takeshi Hara, Tsuyoshi Yoshitake, Tomohito Fukugawa, Ling yun Zhu, Masaru Itakura, Noriyuki Kuwano, Yoshitsugu Tomokiyo, Kunihiro Nagayama
- [21] Diamond and Related Materials 9 (2000) 689–692, The role of hydrogen and oxygen gas in the growth of carbon thin films by pulsed laser deposition, Tsuyoshi Yoshitake, Takashi Nishiyama, Kunihiro Nagayama
- [22] Applied Surface Science 197–198 (2002) 352–356, Consideration of growth process of diamond thin films in ambient oxygen by pulsed laser ablation of graphite, Tsuyoshi Yoshitake, Takashi Nishiyama, Takeshi Hara, Kunihiro Nagayama
- [23] Diamond and Related Materials 14 (2005) 470-475, Hydrogen in nanodiamond films, sh. Michaelson, A. Hoffman
- [24] PSD BLADE, Nanokristalline Diamant-Schichtsysteme für neue Werkzeuggenerationen und Mikrosysteme 08.12.2009 Branchendialog “NanoEngineering”, Dr. André Flöter, GFD Gesellschaft für Diamantprodukte mbH
- [25] Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond, Diamond & Related Materials 15 (2006) 654–658, O.A. Williams

- [26] The effect of growth rate control on the morphology of nanocrystalline diamond, Diamond and Related Materials Volume 14, Issues 3–7, March–July 2005, Pages 404–410
- [27] Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, Materials Chemistry and Physics 96 (2006) 253–27, Materials Chemistry and Physics 96 (2006) 253–27
- [28] Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications von Olga A. Shenderova, Dieter M. Gruen, Second Edition 2012, ISBN: 978-1-4377-3465-2
- [29] Grundlage der Festkörperphysik, C. Weißmantel, C Hamann; Barth Verlag Heidelberg; 4. Auflage (1995)
- [30] Determination of Size, Morphology, and Nitrogen Impurity Location in Treated Detonation Nanodiamond by Transmission Electron Microscopy By Stuart Turner,\* Oleg I. Lebedev, Olga Shenderova, Igor I. Vlasov, Jo Verbeeck, and Gustaaf Van Tendeloo
- [31] Structure, Stability and Electronic Properties of Nanodiamonds, Giulia Galli, Springer Verlag 2010, ISBN: 978-1-4020-9717-1
- [32] <http://www.cvd-diamant-werkzeuge.de/dick.php>
- [33] <http://www.wmtech.de/html/dienstleistung/forschungsentwicklung/hfcvd.htm/hfcvd.htm#Anwendungen>
- [34] Diamond and Related Materials 13(2004)6–13 0925-9635/04, The fabrication of nanocrystalline diamond films using hot filament CVD, T. Wang, H.W. Xin, Z.M. Zhang, Y.B. Dai, H.S. Shen
- [35] <http://www.moessner-gmbh.com/de/unternehmen>
- [36] <http://www.fachzeitungen.de/pressemeldungen/diamantbeschichtungen-leistungspotenzial-1022689/>
- [37] Moderne Beschichtungsverfahren, F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA
- [38] Oberflächentechnik für den Maschinenbau, Kirsten Bobzin, 1 Auflage 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA
- [39] Grundlagenuntersuchung zur Laserplasma-CVD Synthes von Diamant und amorphen Kohlenstoffen, Laser in der Materialbearbeitung – Forschungsbericht des IFSW, Michael Sebastian, Herbert Utz Verlag Wissenschaft
- [40] Wachstum – Eskalation, Steuerung und Grenzen, Christiane Nüsslein-Volhard, 2009 Georg Thieme Verlag KG, ISBN 978-3-13-150711\_2
- [41] Growth of nano-crystalline diamond by pulsed laser deposition in oxygen atmosphere, Journal of Crystal Growth 226 (2001) 62–66, Z.Y. Chen\*, J.P. Zhao, T. Yano, T. Ooie, M. Yoneda, J. Sakakibara

- [42] Consideration of growth process of diamond thin films in ambient oxygen by pulsed laser ablation of graphite, *Applied Surface Science* 197–198 (2002) 352–356, Tsuyoshi Yoshitake, Takashi Nishiyama, Takeshi Hara, Kunihito Nagayama
- [43] Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253–27, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253–27
- [44] *Toward Functional Nanomaterials*, Zhiming Wang, e-ISBN 978-0-387-77717-7 Springer Verlag
- [45] Hydrogen in nanodiamond films, *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 470–475, Sh. Michaelson, A. Hoffman
- [46] Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond, *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 654–658, O.A. Williams
- [47] The effect of growth rate control on the morphology of nanocrystalline diamond, *Diamond and Related Materials* Volume 14, Issues 3–7, March–July 2005, Pages 404–410
- [48] The mechanical and strength properties of diamond, J. Field, 2012
- [49] *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 486 – 497 – „Hydrogen bonding, content and thermal stability in nano-diamond films”, Sh. Michaelson, A. Hoffman
- [50] “The valuable role of renucleation rate in ultrananocrystalline diamond growth”, *Diamond & related Materials* [23 (2012) 112–119], D.C. Barbosa, P. Hammer, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat
- [51] Micro- and nanomechanical properties of diamond film with various surface morphologies - *Diamond and Related Materials* Volume 17, Issue 12, December 2008, Pages 1998–2004, A. Bogus
- [52] Erzeugen von nanokristallinen Diamantschichten mittels Puls-Laser-Deposition Verfahren in Wasserstoff und Sauerstoffatmosphäre, David Haldan, 2013
- [53] Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253–27, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253–27
- [54] Effect of residual stress on the Raman-spectrum analysis of tetrahedral amorphous carbon films - *Applied Physics Letters* 78 , 631 (2001); Jin-Koog Shin, Churl Seung Lee, Kwang-Ryeol Lee, Kwang Yong Eun
- [55] Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond-and zinc-blende-type semiconductors - *Physical Review B*, 1972 – APS, F Cerdeira, CJ Buchenauer, FH Pollak, M Cardona
- [56] *Methoden zur Haftfestigkeitsprüfung diamantbeschichteter Hartmetall-Wendeschneidplatten*, Gerald Jörgensen, Tectum Verlag Marburg

- [57] Seeding of polymer substrates for nanocrystalline diamond film growth, *Diamond and Related Materials* Volume 18, Issues 5–8, May–August 2009, Pages 734–739, A. Kromka, O. Babchenko, H. Kozak, K. Hruska, B. Rezek, M. Ledinsky, J. Potmesil, M. Michalka, M. Vanecek
- [58] Different substrate materials effect on structure of ta-C films by Raman spectroscopy for magnetic recording sliders - *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 353, Issue 26, 1 August 2007, Pages 2545–2549, Fan-Xin Liua, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309307004255> - cor1Kai-Lun Yaoa, Zu-Li Liua
- [59] *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications* von Olga A. Shenderova, Dieter M. Gruen, Second Edition 2012, ISBN: 978-1-4377-3465-2
- [60] Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond, *Diamond and Related Materials* Volume 14, Issue 1, January 2005, Pages 86–92, James Birrell, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963504002596> - cor1J.E. Gerbib, O. Auciello, J.M. Gibson, J. Johnson, J.A. Carlisle
- [61] Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> microwave plasmas, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* VOLUME 84, NUMBER 4; D. Zhou, D. M. Gruen, L. C. Qin, T. G. McCauley, and A. R. Krauss

# Anhang

## A1

Kohlenstoffatom mit Wasserstoffmolekül

| Anzahl Stoß | V [m/s] | $E_{\text{kin}}$ [eV] |
|-------------|---------|-----------------------|
| 0           | 31000   | 60,00                 |
| 1           | 22500   | 31,35                 |
| 2           | 16300   | 16,56                 |
| 3           | 1200    | 8,88                  |
| 4           | 8830    | 4,85                  |
| 5           | 6610    | 2,72                  |
| 6           | 5030    | 1,57                  |
| 7           | 3900    | 0,95                  |
| 8           | 3100    | 0,60                  |
| 9           | 2530    | 0,40                  |
| 10          | 2120    | 0,28                  |
| 11          | 1830    | 0,21                  |
| 12          | 1620    | 0,16                  |
| 13          | 1480    | 0,14                  |
| 14          | 1370    | 0,12                  |
| 15          | 1300    | 0,10                  |
| 16          | 1240    | 0,10                  |
| 17          | 1200    | 0,09                  |
| 18          | 1180    | 0,09                  |
| 19          | 1160    | 0,08                  |
| 20          | 1140    | 0,08                  |



## A2

Kohlenstoffatom mit Sauerstoffmolekül

| Anzahl Stoß | V [m/s] | E <sub>kin</sub> [eV] |
|-------------|---------|-----------------------|
| 0           | 31000   | 60                    |
| 1           | 21200   | 28,1                  |
| 2           | 14500   | 13,1                  |
| 3           | 9900    | 6,1                   |
| 4           | 6800    | 2,9                   |
| 5           | 4650    | 1,3                   |
| 6           | 3280    | 0,6                   |
| 7           | 2170    | 0,3                   |
| 8           | 1490    | 0,1                   |